

Intramolekulare Reaktionen von Alkenylcarbenen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Dietrich Graßmann

aus Stettin

Marburg 1966

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Intramolekulare Reaktionen von Alkenylcarbenen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Dietrich Graßmann

aus Stettin

Marburg 1966



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg Lahn als

Dissertation angenommen am 19. I. 1966

Tag der mündlichen Prüfung am 26. I. 1966

Berichterstatter: Prof.Dr.W.Kirmse

Mitberichterstatter: Prof.Dr.K.Dimroth

Meinen Eltern in Dankbarkeit



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554417_0079

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	
1.1. Definition der Carbene	7
1.2. Alkylcarbene	7
1.3. Alkenylcarbene	9
2. Bildung von Carbenen	
2.1. Bildung von Carbenen durch Zersetzung von Diazoverbindungen	10
2.2. Bildung von Carbenen durch α -Eliminierung	15
3. Untersuchungen an Alkenylcarbenen	
3.1. Allylcarben	17
3.2. Buten-(3)-yl-carben	19
3.3. Penten-(4)-yl-carben	20
3.4. Hexen-(5)-yl-carben	32
3.5. Methyl-buten-(3)-yl-carben	37
3.6. 2,6-Dimethyl-hepten-(5)-yl-carben	39
3.7. 2-(2-Methyl-penten-(4)-yl)-carben	45
4. Zum Mechanismus der intramolekularen Carbenaddition	
4.1. Die Bedeutung metallorganischer Zwischenstufen	52
4.2. Zur Abhängigkeit der intramolekularen Carbenaddition von der Struktur des Carbens	60
5. Zusammenfassung	65
6. Experimenteller Teil	
6.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen	66
6.2. Vergleichssubstanzen	76

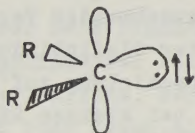
6.3. Ausführung der Umsetzungen	79
6.4. Hydrierungen	85
6.5. Gaschromatographie	86

7. Literaturverzeichnis

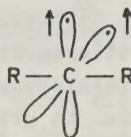
1. Einleitung

1.1. Definition der Carbene

Carbene bilden neben Radikalen, Carbonium- und Carbeniaten eine vierte Gruppe von Zwischenstufen bei organisch-chemischen Reaktionen. Sie enthalten einen zweibindigen Kohlenstoff mit einem Elektronensextett. Die beiden nichtbindenden Elektronen können sowohl gepaart mit antiparallelem Spin (Singulett-Carben) als auch ungepaart mit parallelem Spin (Triplett-Carben) auftreten. Im Singulett-Zustand ist eine gewinkelte und im Triplett-Zustand eine lineare Anordnung der Atome zu erwarten.



Singulett-Carben



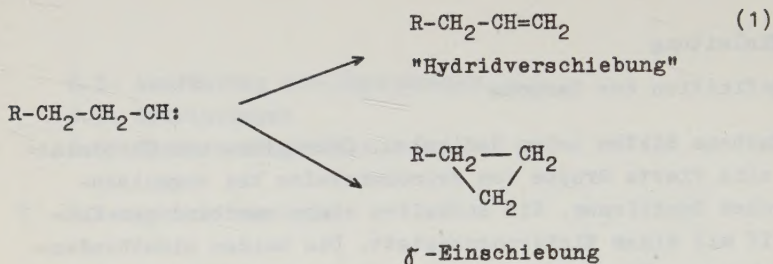
Triplett-Carben

Im allgemeinen handelt es sich bei Carbenen um energiereiche und daher äußerst kurzlebige Teilchen. Herzberg und Franzen konnten das Auftreten von Carbenen als echte Zwischenstufe chemischer Reaktionen nachweisen. So erhielt Herzberg spektroskopisch wichtige Hinweise über die Struktur und den Energiezustand des durch Photolyse aus Diazomethan erzeugten Methylen²⁾, während Franzen auf kinetischem Weg für Difluorcarben eine Lebensdauer von etwa 10^{-3} Sekunden bestimmen konnte.³⁾

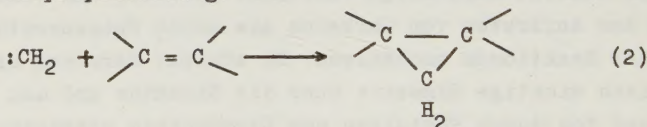
Einen chemischen Hinweis für das Auftreten von Carbenen liefert die Bildung bestimmter Reaktionsprodukte. Über die Chemie der Carbene berichten zusammenfassende Arbeiten.¹⁾

1.2. Alkylcarbene

Alkylcarbene reagieren unter Verschiebung von β -Wasserstoff zu Olefinen und unter Einschubung in γ -C-H-Bindungen zu Cyclopropanen.



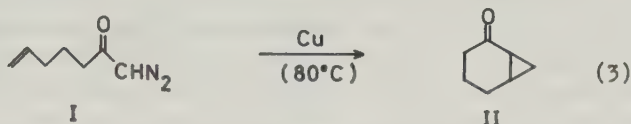
Bei einigen n-Alkylcarbenen entstehen 4-6% $\text{\textit{\textbf{f}}}$ -Einschiebungsprodukte⁴⁾. Die Ausbeuten an Cyclopropanen steigen mit zunehmender Verzweigung des Systems⁵⁻⁸⁾. Dies kann dazu dienen, Carbenreaktionen von Carboniumionenreaktionen zu unterscheiden; hier sinken die Cyclopropanausbeuten mit zunehmender Verzweigung⁹⁾. Bei mittleren Ringen tritt neben der Olefinbildung durch Hydridverschiebung transannulare Einschiebung auf^{5b)}. Umlagerungen werden in stärkerem Ausmaß nur bei kleinen Ringen¹⁰⁾ und arylsubstituierten Carbenen beobachtet¹¹⁻¹³⁾. Neben diesen intramolekularen Reaktionen sind Carbene zu intermolekularen Reaktionen befähigt. So addieren C-C-Doppelbindungen Carbene unter Cyclopropanbildung.



Intramolekulare Reaktionen haben Vorrang vor intermolekularen; intermolekulare Addition tritt nur dann auf, wenn keine Reaktion unter β -Hydridverschiebung oder $\text{\textit{\textbf{f}}}$ -Einschiebung möglich ist. Die meisten Additionsreaktionen von Carbenen verlaufen stereospezifisch unter cis-Addition. Stereospezifische cis-Additionen werden Singulett-Carbene zugeschrieben, dagegen addieren Triplett-Carbene nicht stereospezifisch. Obwohl die Anlagerung an Olefine eine allen Carbenen gemeinsame Reaktion ist, dürfen Additionsprodukte nicht als Beweis für das Auftreten einer Carbenzwischenstufe herangezogen werden.

1.3. Alkenylcarbene

Alkenylcarbene können wie Alkylcarbene unter β -Hydridverschiebung zu Olefinen und unter γ -Einschiebung zu Cyclopropanen reagieren. Außerdem sind Produkte intramolekularer Addition zu erwarten. Intramolekulare Addition wurde bisher besonders bei ungesättigten Ketocarbenen beobachtet. Bei der kupferkatalysierten Zersetzung von 1-Diazo-hepten-(6)-on-(2) erhielten Stork und Ficini ein bicyclisches Keton (II)^{14a}.



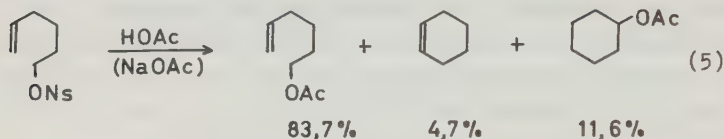
In neuerer Zeit findet diese Reaktion besonders bei der Darstellung komplizierter Polycyclen Anwendung^{145g}).

Vinylcarbene, dargestellt entweder durch Eliminierungsreaktionen oder durch alkalisch-thermische Tosylhydrazonspaltung, cyclisieren zu Cyclopopenen¹⁵⁻¹⁷). Lemal und Closs erhielten durch intramolekulare Addition eine Reihe von Verbindungen mit der hochgespannten Bicyclobutanstruktur¹⁹⁻²⁰). Kürzlich gelang es Masamune, ein Diphenylderivat des Tetrahedrans in geringer Ausbeute darzustellen²¹). Skattebøl berichtet über die Darstellung von Tricyclo(4.1.0.o^{4,6})heptan (IV) aus 1,1-Dibrom-2-buten-(3)-yl-cyclopropan und Methylolithium. Über eine Cyclopropylenzwischenstufe entstanden 84% des Allens (V) und 16% des Spirans (IV)²²).



Intramolekulare Carbenaddition ist besonders bei solchen Systemen zu erwarten, die auch der kationischen Cyclisierung unter dem Einfluß der olefinischen Doppelbindung zugänglich sind. P.D.Bartlett untersuchte die Solvolyse von p-Nitro-benzsulfo-naten des Penten-(4)-ols und Hexen-(5)-ols in mit Natriumacetat gepufferter Essigsäure. Während die Ester des Penten-(4)-ols

nur die Produkte direkter Substitution gaben, lieferte n-Hexen-(5)-yl-p-nitro-benzsulfonat neben Hexen-(5)-yl-acetat Cyclohexen und Cyclohexylacetat²³⁾.



Zu ähnlichen Ergebnissen kam Johnson bei der Formolyse dieser Ester²⁴⁾. Der Ablauf dieser Reaktion wird durch einen symmetrischen Angriff der Doppelbindung erklärt. Hierbei entsteht eine Zwischenstufe, in der das kationische Zentrum eine Bindung mit den π -Elektronen der Doppelbindung eingeht und gleichzeitig mit den beiden Kohlenstoffatomen in Beziehung steht. Da Anlagerungen von Carbenen an Olefine einen ähnlichen Verlauf nehmen, sollte bei einfachen Alkenylcarbenen die intramolekulare Addition mit der β -Hydridverschiebung und der Einschiebung in γ -C-H-Bindungen konkurrieren.

2. Bildung von Carbenen

Bei der Bildung von Carbenen unterscheidet man zwischen zwei Reaktionstypen, den Zersetzungsreaktionen und den Eliminierungsreaktionen. Hier sollen nur die in dieser Arbeit angewendeten Methoden einer näheren Betrachtung unterzogen werden.

2.1. Bildung von Carbenen durch Zersetzung von Diazoverbindungen

Bei der Photolyse und Pyrolyse von Diazomethan erhielt Staudinger Methylen²⁵⁾, das er durch Abfangen mit Kohlenmonoxid unter Bildung von Keten nachweisen konnte. Das Auftreten von Alkylradikalen an Stelle von Methylen wurde durch Anwendung der Spiegeltechnik nach Paneth ausgeschlossen.

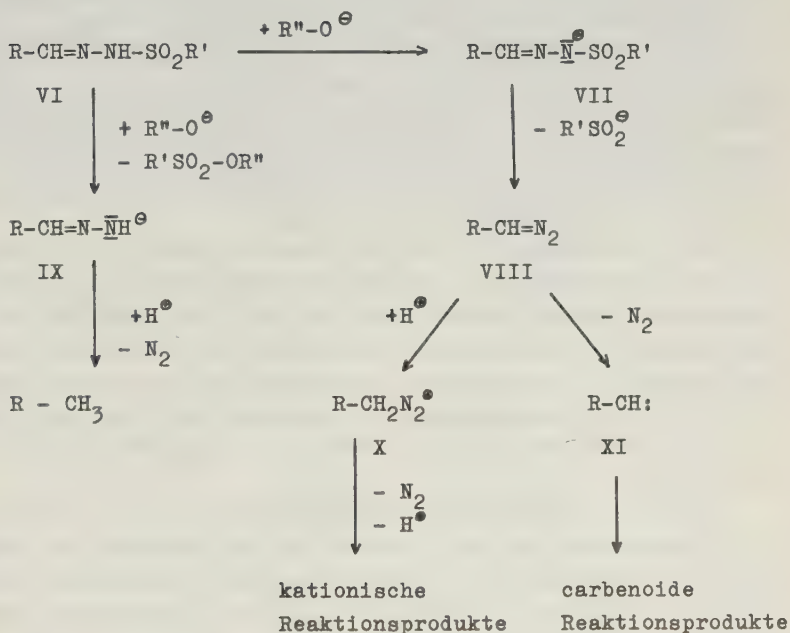


Lösungen von Diazoverbindungen können häufig gut durch alkalische Spaltung von N-Nitrosoalkylharnstoffen hergestellt

werden. Oft erweisen sich die Diazoverbindungen als instabil, indem sie entweder unter Stickstoffabspaltung spontan zerfallen oder sich inter- bzw. intramolekular stabilisieren. Jedoch gibt es viele Methoden, bei denen Carbene aus "in situ" auftretenden Diazoverbindungen erzeugt werden können. Eine häufig angewendete Methode ist die alkalisch-thermische Spaltung von Tosylhydrazonen, eine weitere die Oxydation von Hydrazonen mit Quecksilberoxid.

2.1.1. Carbene aus Tosylhydrazonen

Schema 1



Tosylhydrazone (VI) von Aldehyden und Ketonen reagieren mit Basen zu Salzen der Tosylhydrazone (VII). Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt entsteht aus dem Anion (VII) unter Abspaltung des Sulfinations die Diazoverbindung (VIII)²⁶⁾. In einigen Fällen konnten die Salze der Tosylhydrazone isoliert wer=

den, z.B. das Na-Salz des Camphertosylhydrazons. Die Ergebnisse bei der Photolyse dieses Salzes stimmen gut mit denen der thermischen Zersetzung überein²⁷⁾. Die Diazoverbindungen zerfallen meist sofort unter den zur Spaltung des Anions (VII) erforderlichen Temperaturen (130-170°C).

Bei Tosylhydrazonen aromatischer Aldehyde und Ketone konnten Diazoverbindungen in guter Ausbeute gewonnen werden.^{28,29,30)} Die Pyrolyse der aus n-Butyllithium und Tosylhydrazonen leicht darstellbaren Tosylhydrazonlithiumsalze im Vakuum erlaubte bei einigen Systemen die Darstellung der Diazoverbindungen in Ausbeuten bis zu 90%³¹⁾. Dieses Verfahren findet seine Grenzen in der Stabilität der entsprechenden Diazoverbindung, da zur Pyrolyse Temperaturen von 80-135°C erforderlich sind.

In aprotischen Lösungsmitteln^{5,26)} wie Diglyme zerfällt die Diazoverbindung in Stickstoff und Alkylcarben (XI), das sich durch intramolekulare Reaktion zu Olefinen und Cyclopropanen stabilisiert. In protonenhaltigen Lösungsmitteln^{5,26,32)} wie Glykol wird die Diazoverbindung zum Diazoniumion (X) protonisiert; letzteres zerfällt kationisch.

Auch die Natur der Base hat entscheidenden Einfluß auf den Ablauf der Reaktion. Am geeignetesten erwiesen sich Alkali-alkoholate, während andere Basen wie z.B. Natriumhydrid und Natriumamid die Reaktion nach einem anderen Mechanismus ablaufen lassen³³⁾. Das Auftreten von Alkanen bei der alkalischen Zersetzung von Tosylhydrazonen wird durch Wolff-Kishner-Reduktion des durch Substitution entstandenen Hydrazons (IX) erklärt³²⁾.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen wurden die Zersetzungen bei 160-165°C in Diglyme als Lösungsmittel vorgenommen. In einem Fall war es erforderlich, die Reaktion bei 100-110°C im Vakuum durchzuführen. Als Base wurde Natriummethylat verwendet. Da durch Reaktion des Tosylhydrazons mit der Base Methylalkohol gebildet wird, ist das Reaktionsgemisch niemals völlig aprotisch. Es wurde daher darauf geachtet, den störenden Alkohol möglichst rasch zu entfernen. Aber auch unter den gewählten Bedingungen, die eine schnelle Zersetzung der Diazoverbindung und eine rasche Entfernung des Methylalkohols

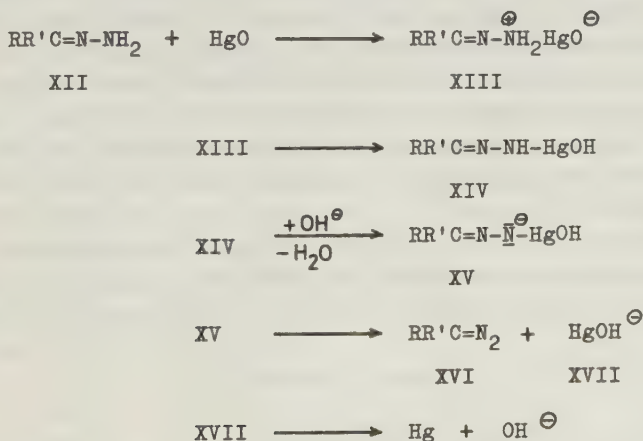
gewährleisten, können Carboniumionen nicht völlig ausgeschlossen werden, so daß immer ein geringer Anteil der Folgeprodukte über einen kationischen Mechanismus entstanden sein kann. Das Auftreten von Olefinen, die durch Wagner-Meerwein-Umlagerungen entstehen, läßt oft erkennen, ob kationische Konkurrenzreaktionen abgelaufen sind.

2.1.2. Carbene aus Hydrazonen

Die Oxydation von Hydrazonen mit Quecksilberoxid, Quecksilberacetamid, Kaliumpermanganat, Tollens Reagens, Luft, Silberoxid und Mangandioxid führt zu Diazoverbindungen³⁴⁾. Unter Verwendung von Quecksilberoxid und einer katalytischen Menge Kaliumhydroxid lassen sich Aryldiazoverbindungen einfach herstellen³⁵⁾. Bei der Oxydation von Benzilbishydrazon erhielt Curtius 1889 Diphenylacetylen³⁶⁾. Wittig wendete dieses Verfahren zur Darstellung von niedriggliedrigen Cycloalkinen an³⁷⁾.

Für den Reaktionsablauf der Quecksilberoxidoxydation von Hydrazonen wird folgender Mechanismus vorgeschlagen³⁹⁾:

Schema 2



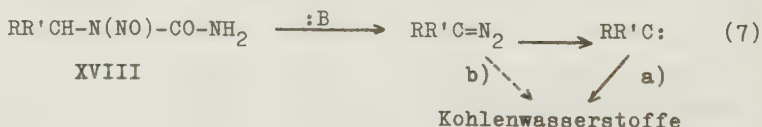
Aus dem Hydrazon entsteht mit Quecksilberoxid eine metallorganische Zwischenstufe (XIV), die unter Einwirkung von Base in die Diazoverbindung (XVI) übergeht. Im letzten Reaktionsschritt

werden wieder Hydroxylionen freigesetzt, die erneut in das Reaktionsgeschehen eingreifen können. Somit findet auch der entscheidende Einfluß katalytischer Mengen Base eine gute Erklärung. Diese Reaktionsfolge ähnelt dem bei der Quecksilberacetatoxydation von tertiären Aminen angenommenen Mechanismus; mit einem analogen Mechanismus wird die Quecksilberoxidoxydation von 1,1-disubstituierten Hydrazinen zu Tetrazinen erklärt³⁴⁾. Die Bildung einer quecksilberorganischen Zwischenstufe (XIV) wurde von Meerwein schon 1920 bei der Reaktion von Quecksilberoxid mit Campherhydrazon zu Tricyclen postuliert³⁸⁾.

Bei den hier untersuchten Systemen wurden die Oxydationen teilweise bei 0°C und 25°C in Diäthyläther unter Verwendung von Natriummethylat als Base durchgeführt, d.h. nach dem oben formulierten Mechanismus wird das Proton aus XIV mit Methylat zu Methanol gebunden. Durch gleichzeitig anwesenden Kupferkatalysator wurde die Diazoverbindung "in situ" zersetzt. Zur vollständigen Reaktion waren bei 0°C und 25°C Reaktionszeiten bis zu zwei Stunden erforderlich. Die instabilen Alkenylhydrazone zerfielen während dieser Zeit zum größten Teil unter Bildung von Azin, so daß nur geringe Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen erhalten wurden. Azinbildung konnte weitgehend verhindert werden, wenn die Reaktionen in siedendem Diglyme (165-170°C) durchgeführt wurden. Hierbei betrugen die Ausbeuten 70-90%. Außerdem konnte unter diesen Bedingungen Methanol sofort aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden, so daß die protolytische Zersetzung der Diazoverbindung auf ein Minimum beschränkt blieb.

Die Oxydationen von Hydrazonen im alkalischen Medium sind von einer Wolff-Kishner Reduktion begleitet. Hierauf ist das Auftreten von gesättigten Kohlenwasserstoffen zurückzuführen.³⁷⁾

2.1.3. Carbene aus N-Nitrosoalkylharnstoffen



Bei der alkalischen Spaltung von N-Nitrosoalkylharnstoffen (XVIII) entstehen Diazoverbindungen. In vielen Fällen sind die Diazoverbindungen nicht faßbar, sondern zerfallen sofort unter Bildung von Kohlenwasserstoffen. Die Kohlenwasserstoffe können entweder über eine Carbenzwischenstufe (a) oder über einen Synchronmechanismus (b) direkt aus der Diazoverbindung entstanden sein. Am Beispiel des Diphenylcyclopropyl-diazomethans konnte der Synchronmechanismus durch Abfangen des Carbens weitgehend ausgeschlossen werden³⁹⁾.

In einfacher Weise lassen sich Diazoalkane aus N-Nitrosoalkylharnstoffen durch Behandeln mit wäßriger Kalilauge in ätherischer Lösung darstellen. Dieses Verfahren ließ sich jedoch nicht bei allen in dieser Arbeit untersuchten Systemen anwenden. So wurde bei dem Versuch, 1-Diazo-hexen-(5) aus N-Nitroso-hexen-(5)-yl-harnstoff mit wäßriger Kalilauge in Aether darzustellen, ein Verschwinden der anfänglich auftretenden typischen gelben Farbe und des charakteristischen Geruches der Diazoverbindung beobachtet. Durch intramolekulare Addition der Diazogruppierung an die Doppelbindung ist 4,5-Cyclopentano-1-pyrazolin entstanden. Um die Bildung von Pyrazolinen zu verhindern, wurden daher die Diazoverbindungen $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CHN}_2$ ($n = 2, 3, 4$) mit Kalilauge bei 0°C erzeugt und durch gleichzeitig anwesenden Kupferkatalysator sofort zersetzt. Es gelang jedoch, 1-Diazo-hexen-(5) in Aether und Methylcyclohexan nach einem Verfahren darzustellen, bei dem die Diazoverbindung mit Diäthylenglykolnatrium in Diäthylenglykol gebildet und im Vakuum zusammen mit dem Lösungsmittel abdestilliert wurde. In 1,2-Dimethoxy-äthan sind 1-Diazo-hexen-(5) und 1-Diazo-hepten-(6) etwas beständiger, so daß bei Verwendung dieses Lösungsmittels das einfache Verfahren mit wäßriger Kalilauge als Base herangezogen werden konnte.

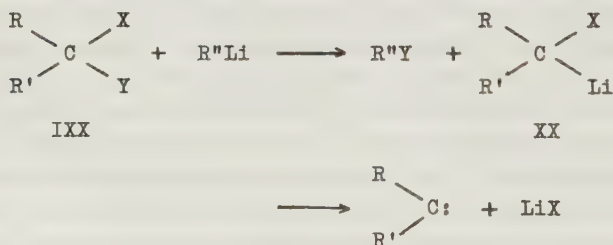
2.2. Bildung von Carbenen durch α -Eliminierung

Die Bildung von Carbenen durch α -Eliminierung ist seit langem bekannt. Schon bei der ältesten Carbenreaktion, der Reimer-Tiemann-Synthese von Phenolaldehyden, entsteht Dichlorcarben durch α -Eliminierung von Halogenwasserstoff aus Chloroform⁴⁰⁾.

Wesentlich erweitern ließen sich Eliminierungsreaktionen dieser Art durch Anwendung von Alkalimetallen und Organoalkaliverbindungen^{4,6,33,12,8,41,42}). Vielfach erwiesen sich Lithiumalkyle als geeignet, da sie einmal als starke Basen wirken und zum anderen nur eine verhältnismäßig geringe Nucleophilie zeigen. Hierdurch wird eine S_N2 -Reaktion unter Substitution eines Halogens durch den Alkylrest weitgehend vermieden. Lithiumorganische Verbindungen oder Lithium selbst sind jedoch nicht fähig, Carbene über α -Eliminierung aus primären Halogeniden zu erzeugen; das gelingt nur mit Natrium oder Kalium bzw. deren metallorganischen Verbindungen. Allerdings ist hierbei auch mit β -Eliminierung zu rechnen. Die Einwirkung natriumorganischer Verbindungen auf Alkylhalogenide ist an deuterierten Verbindungen eingehend studiert worden^{6,33,8,41}).

2.2.1. Carbene aus geminalen Dihalogeniden

Schema 3

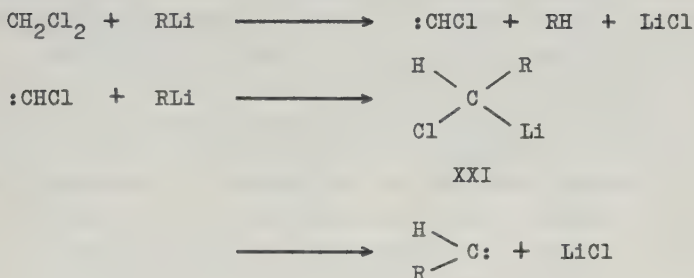


Aus geminalen Dihalogeniden können durch α -Eliminierung mit Lithiumalkylen oder Metallen Carbene erzeugt werden⁴¹).

Eines der beiden Halogenatome in IXX muß Brom oder Jod sein. Die Reaktion wird eingeleitet durch einen Halogen-Metall-Austausch, während das zweite Halogenatom unter Bildung eines Carbens anionisch abgespalten wird.

2.2.2. Carbene aus Lithiumalkylen und Chlorcarben^{6,4,33)}

Schema 4



Durch Reaktion von Methylenchlorid mit Lithiumalkylen entstehen Chlorcarben und der entsprechende Kohlenwasserstoff. Addition des Halocarbens an ein weiteres Molekül Lithiumalkyl führt über ein hypothetisches Zwischenprodukt XXI zum Alkylcarben.

3. Untersuchungen an Alkenylcarbenen

3.1. Allylcarben



Eine intramolekulare Addition von n-Alkenylcarbenen an 3,4-Doppelbindungen wurde erstmalig bei der Darstellung des stark gespannten Bicyclobutans beobachtet¹⁸⁾. 1-Diazo-buten-(3) wurde bei -78°C in Heptan photolytisch zersetzt. Als Reaktionsprodukte entstanden Butadien und ein weiterer Kohlenwasserstoff im Verhältnis 5:1. Dem unbekannten Kohlenwasserstoff konnte durch NMR-spektroskopische Untersuchungen die Formel des erwarteten Bicyclobutans (XXIV) zugeschrieben werden. Das Produktverhältnis von 5:1 entspricht nicht dem Verhältnis von Hydridverschiebung und intramolekularer Addition; denn durch Ver-

suche mit deuterierten Verbindungen konnte gezeigt werden, daß ein Teil des Butadiens durch Isomerisierung von Bicyclobutan entstanden ist. Eigene Untersuchungen an durch α -Eliminierung erzeugtem Allylcarben zeigten im Gegensatz zu den obigen Befunden keinerlei intramolekulare Addition. So wurde nach der Reaktion von Allyllithium mit Methylenchlorid neben Butadien Buten-(1), Hexadien-(1,5) und Propen nachgewiesen. Eventuell anwesendes Bicyclobutan müßte sich durch Isomerisierung zu Butadien und damit Verschwinden oder Abnahme des entsprechenden Peaks in zu verschiedenen Zeiten aufgenommenen Gaschromatogrammen bemerkbar machen. Beim Aufbewahren des auf photolytischem Wege dargestellten Präparates beobachteten die Autoren bei Temperaturen unter 0°C ein Verschwinden dieses Kohlenwasserstoffes durch Isomerisierung zu Butadien und auf Grund radikalischer Polymerisation oder Autoxydation. Bei 150° isomerisierte das hochgespannte System schon innerhalb von 4 Minuten vollständig zu Butadien.

Die Bildung von Buten-(1) ist durch eine konkurrierende Reduktionsreaktion zu erklären (vgl. 3.3.5.). Da Allyllithium durch Aetherspaltung von Phenylallyläther dargestellt wurde, lag die Vermutung nahe, Buten-(1) und Butadien könnten durch Spaltung des als Lösungsmittel verwendeten Tetrahydrofurans entstanden sein. Diese Bildungsmöglichkeit konnte jedoch durch einen Kontrollversuch ausgeschlossen werden, bei dem das Reak-

Tabelle 1. Folgeprodukte des Allylcarbens $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}:$
Zahlenangaben bezogen auf $\sum \text{C}_4\text{H}_6$ -Isomere = 100

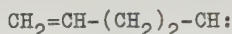
Bildungsreaktion $\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Butadien	Bicyclo= butan	Buten-(1) ^{a)}
$\text{R}-\text{CHN}_2$, $h\nu$ ¹⁸⁾	-78	80	20	
$\text{R}-\text{Li} + \text{CH}_2\text{Cl}_2$	-35	100	-	20

a) Zahlenangaben bezogen auf $\sum \text{C}_4\text{H}_6$ -Isomere + Buten-(1)=100

tionsgemisch längere Zeit am Rückfluß gekocht wurde, ohne daß hierbei Buten-(1) und Butadien auftraten. Hexadien-(1,5) ist

deutige quantitative Angabe der intramolekularen Addition anzusehen. Wegen der geringen Menge des Bicyclus mußte auf eine präparative Abtrennung verzichtet werden. Daher war der Nachweis auf den Vergleich der Retentionszeiten auf verschiedenen Säulen beschränkt.

Tabelle 2. Folgeprodukte des Buten-(3)-yl-carbens



Zahlenangaben bezogen auf $\Sigma \text{C}_5\text{H}_8$ -Isomere = 100

Bildungsreaktion $\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\cdot$	Temp. °C	Penta= dien- (1,4)	Vinyl= cyclo= propan	Bicyclo= (2.1.0)= pentan ^{a)}	Penten- (1) ^{b)}
$\text{R-Li} + \text{CH}_2\text{Cl}_2$	-35	96	4	-	11
$\text{R-CH}_2\text{-N(NO)-R'}$ c)d) KOH; Cu	0	92	8	0,3	18
$\text{R-CH}_2\text{-N(NO)-R'}$ e) KOH; Cu	0	91	9	-	54,5

a) Nachweis nach der Hydrierung zu Cyclopentan

b) Zahlenangaben bezogen auf $\Sigma \text{C}_5\text{H}_8$ -Isomere + Penten-(1)

c) $\text{R}' = -\text{CO}-\text{NH}_2$

d) in Hexan

e) in Diäthyläther

3.3. Penten-(4)-yl-carben



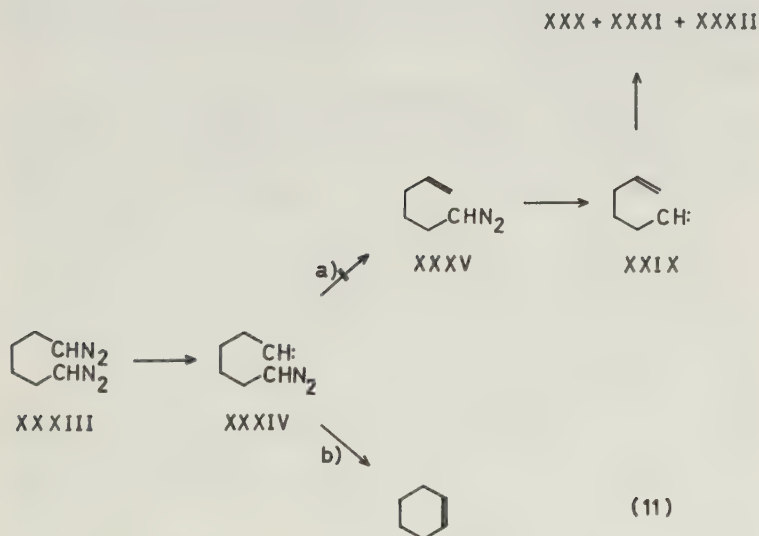
Anders als beim Allyl- und Buten-(3)-yl-carben, bei denen keine bzw. nur spurenweise Additionsprodukte festgestellt werden konnten, verlief die Reaktion des um ein C-Atom höheren Homologen. Penten-(4)-yl-carben lieferte je nach Bildungsweise sowohl das durch Hydridverschiebung entstandene Hexadien-(1,5)

und durch γ -Einschiebung Allyl-cyclopropan als auch das intramolekulare Additionsprodukt Bicyclo(3.1.0)hexan.

3.3.1. Penten-(4)-yl-carben durch α -Eliminierung

Die Reaktion von Penten-(4)-yl-lithium (aus 1-Brom-penten-(4) und Lithium) in Diäthyläther mit Methylenchlorid ergab Hexadien-(1,5) (77,8%), cis und trans Hexadien-(1,4) (6,4%) und Bicyclo(3.1.0)hexan (14,9%). Allylcyclopropan entstand zu 0,9%. Die Gesamtausbeute an C_6 -Kohlenwasserstoffen betrug 60-70%, bezogen auf eingesetztes 1-Brom-penten-(4). Temperaturabhängigkeit wurde nicht festgestellt, die Umsetzungen führten im Intervall von $-30^{\circ}C$ bis zu $-78^{\circ}C$ zu gleichen Produktverhältnissen.

3.3.2. Penten-(4)-yl-carben durch Zersetzung von 1,6-Bisdiazohexan



Bei der spontanen Zersetzung von 1,6-Bisdiazohehexan erhielten Lieser und Beck ein viskoses Öl, dessen Viskosität mit steigender Temperatur zunahm, und eine geringe Menge Cyclohexen⁴⁴). Bei der Destillation der Zersetzungsprodukte wurde weitere Stickstoffentwicklung beobachtet. Der ungesättigte Charakter des viskosen Zersetzungsrückstandes wurde durch Titration mit Jodlösung nachgewiesen.

Es sollte nun untersucht werden, ob bei der Zersetzung von 1,6-Bisdiazohehexan tatsächlich Cyclohexen (Kp. 82,9°C) oder aber Bicyclo(3.1.0)hexan (Kp. 81-82°C) und Hexadien-(1,5) (Kp. 59,8-60,2°C) entstehen, denn die Autoren maßen den geringen Mengen des bei der Zersetzung anfallenden Kohlenwasserstoffs keine große Bedeutung bei und identifizierten ihn nur auf Grund des Siedepunktes.

Der Reaktionsverlauf a) wäre bei schrittweiser Zersetzung unter Ausbildung eines Diazocarbens XXXIV mit anschließender Hydridverschiebung zu 1-Diazohehexen-(5) zu erwarten. Aus der ungesättigten Diazoverbindung sollten über Penten-(4)-yl-carben Hexadien-(1,5) durch Hydridverschiebung und Bicyclo(3.1.0)hexan durch intramolekulare Addition entstehen.

Da die thermische Zersetzung der reinen Diazoverbindung zu stürmisch verlief, wurde die Reaktion in ätherischer Lösung durchgeführt. Außerdem wurde erwartet, bei tieferer Temperatur eine größere Ausbeute an niedrigsiedenden Produkten zu erhalten. Bei der katalytischen Zersetzung mit Kupfer bei 0°C entstand neben öligen Produkten ein Kohlenwasserstoff, der gaschromatographisch durch Vergleich mit dem authentischen Präparat und durch Hydrierung zu Cyclohexan als Cyclohexen identifiziert werden konnte. Gleiche Ergebnisse wurden bei der katalytischen Zersetzung "in situ" der aus Hexamethylen-dinitroso-bis-harnstoff erzeugten Diazoverbindung erzielt. Die Ausbeute an Cyclohexen in Bezug auf eingesetzten N-Nitrosoharnstoff betrug aber auch hier nur 1-2%.

Die Bildung von Cyclohexen zeigt die Bevorzugung der Stickstoffeliminierung vor der Hydridverschiebung zu

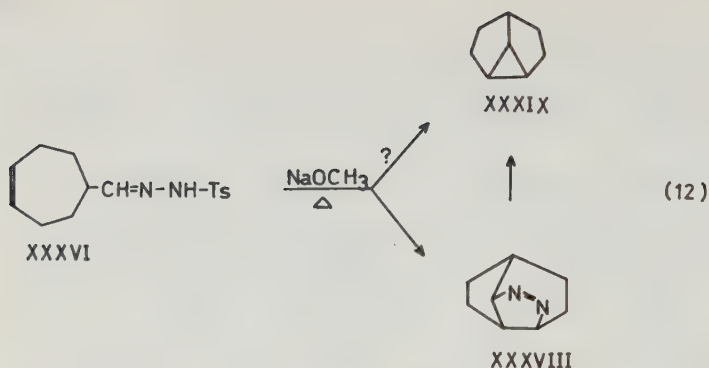
1-Diazo-hexen-(5) (b).

3.3.3. Penten-(4)-yl-carben durch Zersetzung von 1-Diazo-hexen-(5)

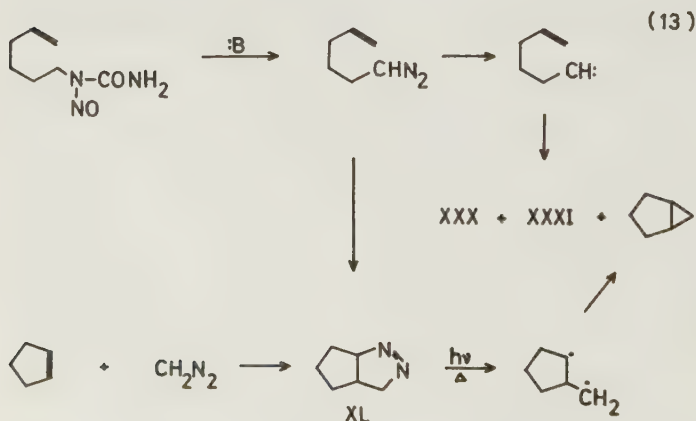
3.3.3.1. 1-Diazo-hexen-(5)

1-Diazo-hexen-(5) ist eine instabile Verbindung, die leicht unter intramolekularer Addition der Diazogruppierung an die Doppelbindung in 4,5-Cyclopentano-1-pyrazolin übergeht. Obwohl eine Pyrazolinbildung mit nichtaktivierten Doppelbindungen nur sehr träge verlaufen sollte, entsteht 4,5-Cyclopentano-1-pyrazolin (XL) aus 1-Diazo-hexen-(5) in schneller Reaktion. Beim Versuch, die Diazoverbindung in ätherischer Lösung mit wäßriger Kalilauge bei 0°C aus N-Nitroso-hexen-(5)-yl-harnstoff darzustellen, konnte das intermediäre Auftreten von 1-Diazo-hexen-(5) nur an einem charakteristischen muffigen Geruch und einer kurzzeitigen Gelbfärbung beobachtet werden. In 1,2-Dimethoxyäthan erfolgt die Pyrazolinbildung langsamer, so daß die Diazoverbindung in diesem Lösungsmittel durch Umsetzung des Nitrosoharnstoffs mit wäßriger Kalilauge zugänglich war. Auch bei tiefen Temperaturen ist 1-Diazo-hexen-(5) beständiger. So gelang es, durch sofortiges Abdestillieren der bei 0°C in Diäthylenglykol erzeugten Diazoverbindung in eine auf -78°C gekühlte Vorlage, Lösungen von 1-Diazo-hexen-(5) in Aether und Methylcyclohexan darzustellen.

Pyrazolinbildung tritt auch bei der alkalisch-thermischen Zersetzung von 4-Cyclohepten-carboxaldehyd-tosylhydrazon auf⁴⁵⁾. Bei der Zersetzung in Diglyme bei 150°C entstand neben 2% Tricyclo(5.1.0.0^{4,8})-octan (XXXIX) und 15% Olefinen 35% 3,4-Diaza-tricyclo(3.3.2.0^{2,6})-dec-3-en (XXXVIII), während in N,N-Dimethylformamid bei 100°C etwa 30% des Pyrazolins gebildet wurde. Da das Pyrazolin thermisch und photolytisch in Stickstoff und Tricyclo(5.1.0.0^{4,8})octan zerfällt, blieb offen, ob die geringe Menge des tricyclischen Kohlenwasserstoffs intramolekularer Carbenaddition oder aber thermischem Zerfall des Pyrazolins zuzuschreiben ist.



Closs gelang es, bei vorsichtiger Zersetzung von Tosylhydrazonen α, β -ungesättigter Carbonylverbindungen die Pyrazolinzwischenstufe zu fassen⁴⁶⁾. Der thermische oder photolytische Zerfall von 1-Pyrazolinen verläuft über 1,3-Diradikale, wie Overberger durch Untersuchungen an 3,5-Diaryl-1-pyrazolinen zeigen konnte⁴⁷⁾. Kinetische Messungen an alkylsubstituierten 1-Pyrazolinen bestätigten den radikalischen Mechanismus der thermischen Zersetzung. Auch die Bildung von Olefinen konnte nach Bestimmung des Isotopeneffektes über 1,3-Diradikale erklärt werden⁴⁸⁾.



Bei den katalytischen Zersetzungen von 1-Diazo-hexen-(5) konnte die Bildung von Bicyclo(3.1.0)hexan aus 4,5-Cyclopentano-1-pyrazolin eindeutig ausgeschlossen werden. Bei der Photolyse ist das Auftreten geringer Mengen Bicyclo(3.1.0)hexan jedoch eher durch photolytische Zersetzung des Pyrazolins als durch intramolekulare Carbenaddition zu erklären.

4,5-Cyclopentano-1-pyrazolin (XL) wurde durch Anlagerung von Diazomethan an Cyclopenten dargestellt⁴⁹⁾ und den bei den Zersetzungen von 1-Diazo-hexen-(5) angewendeten Bedingungen unterworfen. Bei der Einwirkung der verschiedenen Katalysatoren wurde keine Bildung von Bicyclo(3.1.0)hexan beobachtet, während bei der Photolyse Bicyclo(3.1.0)hexan entstand. Um die Möglichkeit eines thermischen Zerfalls im Einspritzblock des Gaschromatographen auszuschließen, wurde das Pyrazolin unter den bei der Untersuchung der Folgeprodukte des Penten-(4)-yl-carbens gewählten Bedingungen (Temperatur des Einspritzblocks 100°C) eingespritzt. Hierbei konnte keine Zersetzung beobachtet werden. Bei einer Temperatur von 250-300°C im Einspritzblock wurde 4,5-Cyclopentano-1-pyrazolin zu Bicyclo(3.1.0)hexan und Stickstoff pyrolysiert. Daher ist nicht auszuschließen, daß die Bildung von 1,7% des bicyclischen Kohlenwasserstoffs bei der Reaktion von N-Nitrosohexen-(5)-yl-harnstoff mit Natriummethylat in siedendem Diglyme durch thermischen Zerfall des Pyrazolins erfolgte.

3.3.3.2. Zersetzung von 1-Diazo-hexen-(5)

1-Diazo-hexen-(5) wurde sowohl thermisch und katalytisch als auch photolytisch zersetzt. In einigen Fällen war es erforderlich, die Diazoverbindung "in situ" zu zersetzen. Für die katalytischen Zersetzungen wurden zwei Gruppen von Katalysatoren verwendet. Durch Kupfer und seine Salze wurde ein carbenoide Zerfall erwartet, p-Toluolsulfonsäure, Natriumhydrogensulfat, Silberjodid, Nickelcarbonat, Mangancarbonat und Antimonpentoxid sollten eine kationische Zersetzung auslösen. Während katalytische Reaktionen sehr rasch verliefen und daher bei -10°C bis 0°C ausgeführt werden konnten, zwang die Unbeständigkeit von 1-Diazo-hexen-(5) bei der Photolyse

wegen der längeren Reaktionszeit zur Anwendung tiefer Temperaturen. Als Lösungsmittel fanden Diäthyläther, 1,2-Dimethoxyäthan und Methylcyclohexan Verwendung. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Tabellen 3, 4 und 5 zusammengefaßt.

Tabelle 3. Folgeprodukte des Penten-(4)-yl-carbens in Diäthyläther



Zahlenangaben bezogen auf $\Sigma \text{C}_6\text{H}_{10}$ -Isomere = 100

Bildungsreaktion R= $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-$	Temp. °C	Hexa= dien- (1,5)	Hexa= dien- (1,4) ^{a)}	Bicyclo= (3.1.0)= hexan	Hexen- (1) ^{b)}
R-Li + CH_2Cl_2	-35	78,6	6,4	15,0	14,5
R- $\text{CH}_2-\text{N}(\text{NO})-\text{R}'$ c)	165-				
NaOCH ₃ d)	170	54,2	44,1	1,7	11,6
KOH; Cu	0	50,4	15,8	33,8	12,0
Kupferoleat	0	84,0	3,7	12,3	1,0
R- CHN_2					
hν	-78	75,0	23,9	1,1	13,0
Cu	-10	73,2	9,7	17,1	8,0
CuCl	-10	58,4	5,6	36,0	8,0
NaHSO ₄	-10	80,1	19,9	-	8,0
p-Toluol-sulfonsäure	-10	79,4	20,6	-	13,0
R- $\text{CH}_2-\text{N}(\text{NO})-\text{R}'$					
Na-Glykolat	0	74,2	25,8	-	23,0

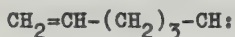
a) cis-Hexadien-(1,4) und trans-Hexadien-(1,4)

b) Zahlenangaben bezogen auf $\Sigma \text{C}_6\text{H}_{10}$ -Isomere + Hexen-(1)
= 100

c) R' = $-\text{CO}-\text{NH}_2$

d) in Diglyme

Tabelle 4. Folgeprodukte des Penten-(4)-yl-carbens in
1,2-Dimethoxyäthan



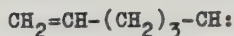
Zahlenangaben bezogen auf $\Sigma \text{C}_6\text{H}_{10}$ -Isomere = 100

Bildungsreaktion R= $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-$	Temp. °C	Hexa= dien- (1,5)	Hexa= dien- (1,4) ^{a)}	Bicyclo (3.1.0) hexan	Hexen- (1) ^{b)}
R-CHN ₂					
hν	-10	81,6	16,8	1,6	8,1
Cu	0	71,8	15,5	12,7	4,9
CuCl	0	72,3	9,9	17,8	5,9
AgJ	0	62,5	37,5	-	7,7
Sb ₂ O ₅	0	75,7	24,3	-	20,0
NiCO ₃	0	71,4	28,6	-	14,6
MnCO ₃	0	65,8	34,2	-	9,8
NaHSO ₄	0	71,4	28,6	-	3,5
p-Toluolsul- fonsäure	0	65,5	34,5	-	13,2
thermisch	0	67,2	32,8	-	12,2

a) cis-Hexadien-(1,4) und trans-Hexadien-(1,4)

b) Zahlenangaben bezogen auf $\Sigma \text{C}_6\text{H}_{10}$ -Isomere + Hexen-(1)=100

Tabelle 5. Folgeprodukte des Penten-(4)-yl-carbens in
Methylcyclohexan



Zahlenangaben bezogen auf $\Sigma \text{C}_6\text{H}_{10}$ -Isomere = 100

Bildungsreaktion R = $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-$	Temp. °C	Hexa= dien- (1,5)	Hexa= dien- (1,4) ^{a)}	Bicyclo (3.1.0) hexan	Hexen- (1) ^{b)}
R- $\text{CH}_2-\text{N}(\text{NO})-\text{R}'$ ^{c)}					
KOH; Cu	0	74,9	22,2	2,9	0,3
KOH; Cu-Oleat	0	86,4	13,1	0,5	0,3
R- CHN_2					
hν	-78	87,9	12,1	-	2,7
Cu	-10	84,2	13,6	2,2	1,7
CuCl	-10	83,7	14,3	2,0	2,5

a) cis-Hexadien-(1,4) und trans-Hexadien-(1,4)

b) Zahlenangaben bezogen auf $\Sigma \text{C}_6\text{H}_{10}$ -Isomere + Hexen-(1)=100

c) R' = $-\text{CO}-\text{NH}_2$

Neben den Carbenfolgeprodukten Hexadien-(1,5) und Bicyclo(3.1.0)hexan ist in den Tabellen 3-5 der prozentuale Anteil an cis- und trans-Hexadien-(1,4) und Hexen-(1) angegeben. Hexadien-(1,4) wurde mit in die Berechnung des Anteils an Additionsprodukt einbezogen, da sowohl Hexadien-(1,4) als auch ein gewisser Teil Hexadien-(1,5) über nichtcarbenoide Reaktionen entstanden sind. Die Werte für cis- und trans-Hexadien-(1,4) wurden zusammengefaßt, da diese Produkte meist gaschromatographisch nur schlecht getrennt wurden. In einigen Fällen, wo eine günstige Trennung erreicht werden konnte, wurden für das Verhältnis trans/cis Werte von 3,1 bis 3,9 bei kupfer- oder kupferchloridkatalysierten Zersetzungen ermittelt.

Bei der Betrachtung der Tabellen fällt sofort die starke Lösungsmittelabhängigkeit der intramolekularen Addition auf. Während bei den Zersetzungen in Diäthyläther mit Kupferchlorid 36% Bicyclo(3.1.0)hexan auftreten, sinkt der Anteil an Addi-

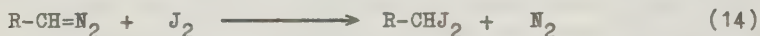
tionsprodukt in 1,2-Dimethoxyäthan auf 17,8%. In Methylcyclohexan entstanden schließlich bei der kupferchloridkatalysierten Zersetzung nur noch 2% Additionsprodukt. α -Eliminierung zur Erzeugung von Penten-(4)-yl-carben wurde nur in Diäthyläther ausgeführt, so daß keine Lösungsmittelabhängigkeit beobachtet werden konnte. Reaktionen in Tetrahydrofuran führten nicht zu den gewünschten Produkten; hier entstanden vornehmlich höhermolekulare Reaktionsprodukte (vgl. 4.1.1.). Der geringere Anteil an Additionsprodukt in 1,2-Dimethoxyäthan ist weniger mit einer geringeren Selektivität des Carbens zu erklären als mit verminderter Aktivität der Katalysatoren. Das Lösungsmittel kann wegen seiner günstigen Struktur durch Chelatisierung leicht eine Abschwächung der Katalysatoraktivität bewirken. Anders ist es beim Methylcyclohexan; hier findet die verminderte Additionsfreudigkeit des Penten-(4)-yl-carbens vielleicht eine Erklärung in der geringen Polarität des Lösungsmittels.

Die Zersetzung mit Kupferchlorid gab die höchsten Werte für die Addition (36%) bei der Reaktion in Diäthyläther. Mit 33,8% wurde dieser Wert bei der kupferkatalysierten Zersetzung "in situ" fast erreicht (Tab. 3). Bei vergleichbaren Zersetzungen liegen die Werte für Kupferkatalyse jedoch niedriger als die der Kupferchloridkatalyse.

Die Basizität von Kupferoleat in Aether reicht aus, um 1-Diazohexen-(5) aus N-Nitroso-hexen-(5)-yl-harnstoff zu erzeugen, so daß bei Verwendung von Aether als Lösungsmittel wasserfrei gearbeitet werden konnte. Damit konnte die kationische Konkurrenzreaktion auf ein Minimum zurückgedrängt werden. Mit 3,7% entstand bei diesem Versuch nur wenig Hexadien-(1,4). Bei analoger Reaktion mit Kupfer mußte wäßrige Kalilauge als Base verwendet werden; hierbei entstanden etwa 16% kationische Nebenprodukte, womit auch Hexadien-(1,5) zu einem beträchtlichen Teil über nichtcarbenoide Reaktionen entstanden sein dürfte (Tab. 3). Bei reiner Protonenzersetzung in Aether mit Natriumhydrogensulfat bzw. mit p-Toluolsulfonsäure stehen Olefin-(1) und Olefin-(2) im Verhältnis von 4:1. Ein ähnliches Bild zeigt die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte bei der Zersetzung von N-Nitroso-hexen-(5)-yl-harnstoff mit Natriumglykolat

in Äthylenglykol. In 1,2-Dimethoxyäthan liegen die Verhältniszahlen zwischen 1,7 : 1 bei der Zersetzung mit Silberjodid und 3,2 : 1 bei Verwendung von Antimonpentoxid als Katalysator. Unter den Reaktionsprodukten der kationischen Katalyse wurde kein Cyclohexen, das durch kationische Cyclisierung entstehen könnte, gefunden.

Durch Zersetzung der Diazoverbindung mit Jod konnte der Anteil der schon vor der Zersetzung entweder bei der Darstellung oder durch Protolyse entstandenen Olefine zu höchstens 5% (in Bezug auf die Gesamtausbeute) sowohl bei Verwendung von Diäthyläther als auch 1,2-Dimethoxyäthan und Methylcyclohexan als Lösungsmittel bestimmt werden (Gl.14).



Der Wert von 5% ist als Maximalwert anzusehen, da bei der gaschromatographischen Untersuchung ein Teil des empfindlichen Dijodids in Olefin und Jod zerfallen kann und damit einen höheren Olefinanteil vortäuschen würde.

Die Ausbeuten an C_6 -Kohlenwasserstoffen bei den in den Tabellen 3-5 aufgeführten Reaktionen liegen bezogen auf N-Nitrosohexen-(5)-yl-harnstoff zwischen 11 und 16% bei den Zersetzungen mit Kupfer, Kupferchlorid, p-Toluolsulfonsäure, Natriumhydrogensulfat und Silberjodid sowie bei der Photolyse. Mit Kupferoleat wurden sogar Ausbeuten von nahezu 50% erzielt. In Einzelfällen konnte auch bei der Kupferchloridkatalyse 40-45% erreicht werden, während mit Antimonpentoxid, Mangan- und Nickelcarbonat nur 4-10% C_6 -Kohlenwasserstoffe entstanden.

3.3.4. γ -Einschiebung des Penten-(4)-yl-carbens

Katalytisch und über Eliminierungsreaktionen erzeugte unverzweigte Alkylcarbene zeigen ausgeprägte Selektivität zugunsten der β -Hydridverschiebung. Bei der Photolyse entsteht ein energiereicheres und damit weniger selektives Carben, so daß eine Zunahme der γ -Einschiebung zu erwarten war. Die Ergebnisse beim Penten-(4)-yl Carben stimmen gut mit den theoretischen Erwartungen überein.

Tabelle 6. γ -Einschiebung des Penten-(4)-yl-carbens in Diäthyläther

Zahlenangabe bezogen auf ΣC_6H_{10} -Isomere = 100

Bildungsreaktion R = $CH_2=CH-(CH_2)_3$	Temp. °C	Allyl-cyclopropan
R-Li + CH_2Cl_2	-35	0,9
R- $CH_2-N(NO)-CO-NH_2$		
KOH; Cu	0	0,6
Kupferoleat	0	0,6
R- CHN_2		
h ν	-78	2,7
CuCl	0	0,6

3.3.5. Zum Auftreten von Hexen-(1) unter den Reaktionsprodukten

Sowohl bei der α -Eliminierung als auch bei den Zersetzungen von 1-Diazo-hexen-(5) wurde Hexen-(1) in wechselnden Mengen unter den Folgeprodukten des Penten-(4)-yl-carbens gefunden. Während die Bildung von Hexen-(1) bei der α -Eliminierung mit Reduktionsvorgängen durch Lithiumalkyle erklärt werden kann, könnte dieses Olefin bei den Zersetzungen von 1-Diazo-hexen-(5) aus gesättigter Nitrosoverbindung über Pentyl-carben oder bei der Darstellung der Diazoverbindung entstanden sein. Die Bildung von Hexen-(1) über Pentyl-carben ist sehr unwahrscheinlich, da einmal zur Darstellung der Nitrosoverbindung reiner Hexen-(5)-yl-harnstoff verwendet wurde und zum anderen der prozentuale Anteil von Hexen-(1) im Gemisch der Reaktionsprodukte von den Reaktionsbedingungen bei der Erzeugung der Diazoverbindung abhängig ist. Wurden zwei Äquivalente Natrium-diäthylenglykolat mit einem Äquivalent N-Nitroso-hexen-(5)-yl-harnstoff umgesetzt, so entstand bis zu 45% Hexen-(1), während bei einem zehnfachen Überschuß an Base der Anteil bis auf 8-19% zurückging. Diese Angaben beziehen sich nur auf die Reaktionen in Äther. Bei Verwendung von Methylcyclohexan wurde erheblich weniger Hexen-(1) gefunden; denn dieses Lösungsmittel ermög=

lichte eine weitgehende Entfernung der niedrigsiedenden Produkte durch Einengung der Diazolösung im Vakuum. Die niedrigen Werte von maximal 2,7% in Methylcyclohexan stützen die Annahme der Bildung von Hexen-(1) bei der Darstellung von 1-Diazo-hexen-(5). Auf eindeutigen Verlauf der Zersetzung ohne konkurrierende Nebenreaktionen läßt auch der geringe Anteil von 1,0% Hexen-(1) bei der Reaktion von N-Nitroso-hexen-(5)-harnstoff in ätherischer Lösung mit Kupferoleat schließen, während bei der gleichen Reaktion bei Verwendung von wäßriger Kalilauge als Base und Kupfer als Katalysator bedeutend mehr Hexen-(1) (12,0%) entstand. In diesem Fall könnte jedoch auch eine Reduktionswirkung durch dem Kupferkatalysator anhaftendes Zink (der Katalysator wurde aus Kupfersulfat durch Füllen mit Zink dargestellt) als Erklärung für die Hexenbildung herangezogen werden.

3.3.6. Identifizierung der Reaktionsprodukte

Die Identität der Reaktionsprodukte mit den erwarteten Kohlenwasserstoffen konnte eindeutig nachgewiesen werden. Hexadien-(1,5) und Bicyclo(3.1.0)hexan erwiesen sich gaschromatographisch als identisch mit Vergleichssubstanzen, während Allylcyclopropan nach Hydrierung zu Propyl-cyclopropan mit einem aus Diazomethan und Penten-(1) dargestellten Präparat verglichen wurde. Die Übereinstimmung der IR-Spektren des aus Penten-(4)-yl-carben gebildeten Bicyclo(3.1.0)hexans mit dem authentischen Produkt beseitigte letzte Zweifel an der Identität dieser Verbindung. Cis- und trans-Hexadien-(1,4) erwiesen sich als identisch mit den aus Methyl-buten-(3)-yl-carben entstandenen Olefinen (vgl. 3.5.).

3.4. Hexen-(5)-yl-carben



3.4.1. Hexen-(5)-yl-carben durch α -Eliminierung

Durch α -Eliminierung aus Hexen-(5)-yl-lithium und Chlorcarben erzeugtes Hexen-(5)-yl-carben zeigt wenig Neigung zur intramolekularen Addition. Während aus Penten-(4)-yl-carben 15% Additionsprodukt entstanden, wurde Norcaran aus Hexen-(5)-yl-carben nur in Spuren (unter 0,5%) gebildet. Cis- und trans-Heptadien-(1,5) konnten nicht nachgewiesen werden, Hepten-(1) entstand zu 1,3%.

3.4.2. Hexen-(5)-yl-carben durch Zersetzung von 1-Diazohepten-(6)

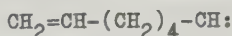
3.4.2.1. 1-Diazo-hepten-(6)

1-Diazo-hepten-(6) erwies sich als etwas stabiler als 1-Diazo-hexen-(5). Allerdings ließ sich auch diese Verbindung nicht in ätherischer Lösung mit wäßriger Kalilauge darstellen, da zu rasch Protonisierung eintrat. Jedoch gelang es, bei Verwendung von 1,2-Dimethoxyäthan und konzentrierter Kalilauge 1-Diazo-hepten-(6) in Ausbeuten von 55-65% zu erhalten.

3.4.2.2. Zersetzung von 1-Diazo-hepten-(6)

Die Zersetzungen wurden sowohl in Äther als auch in 1,2-Dimethoxyäthan durchgeführt (in Äther wurde 1-Diazo-hepten-(6) "in situ" mit verschiedenen Katalysatoren zersetzt). Zur katalytischen Zersetzung fanden die gleichen Katalysatoren wie bei der Zersetzung von 1-Diazo-hexen-(5) Verwendung. Der höchste Anteil an Additionsprodukt wurde wie auch beim Penten-(4)-yl-carben bei der Kupferkatalyse in Äther erhalten. In 1,2-Dimethoxyäthan zeigte Hexen-(5)-yl-carben eine erheblich verminderte Additionsfreudigkeit; so entstanden bei "in situ" mit Kupferchlorid zersetzter Diazoverbindung nur 2,4% Norcaran, während katalytische Zersetzung von 1-Diazo-hepten-(6) in Lösung den Bicyclus nur zu maximal 1% entstehen ließ. Im Gegensatz zu den beim Penten-(4)-yl-carben erhaltenen Ergebnissen scheint hier Kupfer die Addition stärker zu begünstigen als Kupferchlorid (s. Tabelle 7). Jedoch darf den niedrigen Werten bei der Ab-

Tabelle 7. Folgeprodukte des Hexen-(5)-yl-carbens in
1,2-Dimethoxyäthan



Zahlenangaben bezogen auf $\Sigma \text{C}_7\text{H}_{12}$ -Isomere = 100

Bildungsreaktion R= $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-$	Temp. °C	Hepta= dien- (1,6)	Hepta= dien- (1,5) ^{a)}	Bicyclo (4.1.0) hexan	Hepten- (1) ^{b)}
R- CHN_2					
h ν	-10	91,1	6,8	2,1	0,6
Cu	0	98,0	1,0	1,0	1,1
CuCl	0	98,5	1,0	0,5	1,1
AgJ	0	90,0	10,0	-	0,4
Sb ₂ O ₅	0	85,1	14,9	-	1,7
NiCO ₃	0	86,0	14,0	-	0,6
MnCO ₃	0	87,3	12,7	-	1,6
NaHSO ₄	0	79,1	20,9	-	1,3
p-Toluol- sulfonsäure	0	76,7	23,3	-	0,8
thermisch	25	86,2	13,3	<0,5	0,5
R- $\text{CH}_2-\text{N}(\text{NO})-\text{R}'$ ^{c)}					
KOH; Cu	0	95,6	2,0	2,4	1,1

a) cis-Heptadien-(1,5) und trans-Heptadien-(1,5)

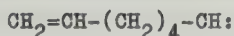
b) Zahlenangaben bezogen auf $\Sigma \text{C}_7\text{H}_{12}$ -Isomere + Hepten-(1)=100

c) R' = -CO-NH₂

schätzung der Katalysatorselektivität keine zu große Bedeutung zugemessen werden, denn schon beim Stehenlassen der Diazoverbindung in 1,2-Dimethoxyäthan wurde Norcaranbildung von etwa 0,5% beobachtet. In ätherischer Lösung entstanden sogar 1,5% Norcaran. Überraschend ist auch der große Anteil an Additionsprodukt bei der Photolyse. Der verhältnismäßig hohe Wert von 2,1% findet aber leicht eine Erklärung durch eventuelle photolytische Zersetzung von Pyrazolin.

Erwartungsgemäß entsteht bei den Zersetzungen mit kationischem Verlauf kein Norcaran. Auch Cyclohepten, das über intra-

Tabelle 8. Folgeprodukte des Hexen-(5)-yl-carbens in
Diäthyläther



Zahlenangaben bezogen auf $\Sigma \text{C}_7\text{H}_{12}$ -Isomere = 100

Bildungsreaktion R= $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-$	Temp. °C	Hepta= dien- (1,6)	Hepta= dien- (1,5) ^{a)}	Bicyclo (4.1.0) heptan	Hepten- (1) ^{b)}
R-Li + CH_2Cl_2	-35	99,5	-	0,5	1,3
R- $\text{CH}_2-\text{N}(\text{NO})-\text{R}'$ c)					
KOH; Cu	0	78,8	3,0	18,2	8,9
KOH; AgJ	0	98,0	2,0	-	0,5
KOH; NiCO_3	0	98,0	2,0	-	0,5
KOH	0	83,7	14,8	1,5	0,5

a) cis-Heptadien-(1,5) und trans-Heptadien-(1,5)

b) Zahlenangaben bezogen auf $\Sigma \text{C}_7\text{H}_{12}$ -Isomere + Hepten-(1)=100

c) R' = $-\text{CO}-\text{NH}_2$

Tabelle 9. γ -Einschiebung des Hexen-(5)-yl-carbens

Zahlenangaben bezogen auf $\Sigma \text{C}_7\text{H}_{12}$ -Isomere = 100

Bildungsreaktion R= $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-$	Temp. °C	Buten-(3)- yl-cyclo- propan
R-Li + CH_2Cl_2 a)	-35	2
R- $\text{CH}_2-\text{N}(\text{NO})-\text{CO}-\text{NH}_2$ a)		
KOH; Cu	0	2
R- CHN_2 ; h ν b)	-10	9
R- CHN_2 ; Cu b)	0	0,5

a) in Diäthyläther

b) in 1,2-Dimethoxyäthan

molekulare kationische Cyclisierung entstehen könnte, wurde nicht unter den Reaktionsprodukten gefunden. Der Anteil an cis- und trans-Heptadien-(1,5) sowie Hepten-(1) ist erheblich niedriger als der an homologen Verbindungen unter den Folgeprodukten des Penten-(4)-yl-carbens. Die verhältnismäßig niedrigen Werte lassen auf nur geringe Beteiligung konkurrierender kationischer Nebenreaktionen schließen.

Die Ausbeuten an C₇-Kohlenwasserstoffen in Bezug auf N-Nitroso-hepten-(6)-yl-harnstoff liegen mit 50-60% bei der Kupfer-, Kupferchlorid- und Silberjodidkatalyse bedeutend höher als beim Penten-(4)-yl-carben. Ausbeuten von 15-25% wurden bei den anderen Zersetzungen erhalten. Der mit ätherischer Jodlösung ermittelte Maximalwert für die schon vor der Zersetzung in der Diazolösung enthaltenen Olefine lag bei 5% in Bezug auf die Gesamtausbeute.

3.4.3. γ -Einschiebung des Hexen-(5)-yl-carbens

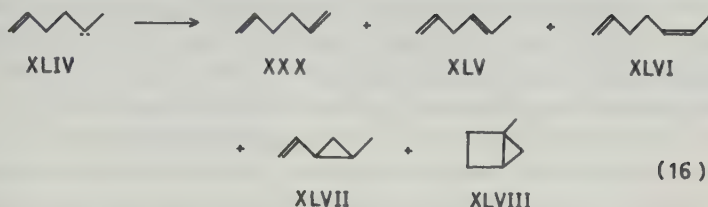
Der Anteil an γ -Einschiebungsprodukt ist im allgemeinen größer als beim Penten-(4)-yl-carben. Die einzige Ausnahme zeigt die kupferkatalysierte Zersetzung von 1-Diazo-hepten-(6) in 1,2-Dimethoxyäthan. Hier entstand Buten-(3)-yl-cyclopropan nur zu 0,5%.

3.4.4. Identifizierung der Reaktionsprodukte

Heptadien-(1,6) sowie cis- und trans-Heptadien-(1,5) wurden nach der Hydrierung zu Heptan identifiziert. Die Zuordnung der Isomeren geschah empirisch auf Grund der bei den anderen Systemen gefundenen Verhältnisse. Danach hat Heptadien-(1,6) auf der Tetraglymesäule die kürzeste Retentionszeit, es folgt trans-Heptadien-(1,5) und cis-Heptadien-(1,5).

Auch Buten-(3)-yl-cyclopropan wurde nicht direkt identifiziert, sondern erst nach Hydrierung zu Butyl-cyclopropan durch Vergleich mit der authentischen Substanz. Norcaran konnte durch Vergleich der Retentionszeiten auf verschiedenen Säulen mit dem authentischen Präparat eindeutig identifiziert werden.

3.5. Methyl-buten-(3)-yl-carben



Methyl-buten-(3)-yl-carben stabilisiert sich unter Hydrid=schiebung zu Hexadien-(1,5), cis- und trans-Hexadien-(1,4). 1-Methyl-2-vinyl-cyclopropan sollte durch γ -Einschiebung entstehen. Friedman und Shechter konnten beim Aethyl-methyl-carben weniger als 0,5% Methyl-cyclopropan nachweisen.⁵⁾ Auch bei dem hier untersuchten System war nicht mehr Einschiebungsprodukt zu erwarten, daher wurde dieser Kohlenwasserstoff nicht weiter beachtet. Durch intramolekulare Addition des Carbens könnte 1-Methyl-bicyclo(2.1.0)pentan entstehen.

Methyl-buten-(3)-yl-carben wurde durch alkalisch-thermische Tosylhydrazonzersetzung und durch Oxydation des Hydrazons in siedendem Diglyme erzeugt. Die Hydrazonoxxydation wurde in Gegenwart von Kupferkatalysator durchgeführt.

Tabelle 10. Folgeprodukte des Methyl-buten-(3)-yl-carbens



Zahlenangaben bezogen auf $\Sigma \text{C}_6\text{H}_{10}$ -Isomere = 100

Bildungsreaktion	Hexa= dien- (1,5)	trans- Hexa= dien- (1,4)	cis- Hexa= dien- (1,4)	Hexen- (1) ^{a)}
$\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$				
$\text{R}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{Ts}^{\text{b)}$ NaOCH_3	8,3	72,2	19,5	Spuren
$\text{R}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}_2$ $\text{HgO}; \text{Cu}$	21,0	54,4	24,6	2,7

a) Zahlenangaben bezogen auf $\Sigma \text{C}_6\text{H}_{10}$ -Isomere + Hexen-(1)=100

b) Ts = p-Toluolsulfonyl

Neben den über die Stabilisierung des Carbens zu erwartenden Olefinen entstand Hexen-(1) in Spuren bei alkylisch-thermischer Tosylhydrazonzersetzung und zu 2,7% bei der Hydrazon-oxydation durch Wolff-Kishner Reduktion. Das Additionsprodukt 1-Methyl-bicyclo(2.1.0)pentan konnte nicht unter den Reaktionsprodukten gefunden werden. Da dieser Kohlenwasserstoff nur schwer zugänglich ist, wurden die Reaktionsprodukte katalytisch hydriert und gaschromatographisch nach Methylcyclopentan gesucht. Bicyclo(2.1.0)pentan läßt sich unter Atmosphärendruck mit Adams-Katalysator sehr leicht unter Spaltung der gespannten inneren Cyclopropanbindung zu Cyclopentan hydrieren.⁴³⁾ Ein analoger Ablauf der Hydrogenolyse ist bei 1-Methyl-bicyclo(2.1.0)pentan zu erwarten.

Wenn 1-Methyl-bicyclo(2.1.0)pentan überhaupt unter den Folgeprodukten des Methyl-buten-(3)-yl-carbens vorkommt, so nur in Spuren unter 0,5%. Ein sehr kleiner Peak mit der Retentionszeit von Methylcyclopentan könnte mit Vorbehalt dem hydrierten Additionsprodukt zugeordnet werden.

Überraschend ist die Bildung von 21% Hexadien-(1,5) bei der Hydrazon-oxydation, während der relativ niedrige Wert von 8,3% bei der Tosylhydrazonzersetzung mit dem Ergebnis beim Aethyl-methyl-carben vergleichbar ist⁵⁾, wo 5% Buten-(1) entstanden. Einen Überblick über das Isomerenverhältnis der Olefine bei Aethyl-methyl-carben im Vergleich zu 1-Methyl-buten-(3)-yl-carben gibt Tabelle 11.

Die Hydridverschiebung zeigt eine deutliche Selektivität unter starker Begünstigung des sekundären Wasserstoffes. Der Wert für das Verhältnis $2^0:1^0$ von 11,0 bei der Tosylhydrazonzersetzung liegt in der gleichen Größenordnung wie das Verhältnis Buten-(2) zu Buten-(1) bei analoger Bildungsreaktion des Aethyl-methylcarbens. Bei der Reaktion von Lithium mit 2,2-Dibrom-butan entstand ein relativ hoher Anteil an Buten-(1).⁴¹⁾ Allerdings konnte aus den Produkten dieser Reaktion nicht unmittelbar auf die Bildung eines Carbens geschlossen werden. Eine ähnliche Folgerung ist aus dem Ergebnis der Quecksilber-oxydation von Hexen-(5)-2-on-hydrazon in Gegenwart von Kupfer zu ziehen.

Tabelle 11. Isomerenverhältnis der Folgeprodukte des Aethylmethyl-carbens im Vergleich zum 1-Methyl-buten-(3)-yl-carben

Carben	Bildungsreaktion	% trans-Olefin-(2)	% Olefin-(2)
	R= CH ₃ -CH ₂ -	% cis-Olefin-(2)	% Olefin-(1)
	R'= CH ₂ =CH-(CH ₂) ₂ -		a)
R-C-CH ₃	R-C(CH ₃)=N-NH-Ts ^{b)} NaOCH ₃ ⁵⁾	2,4	19,0
	R-C(CH ₃)Br ₂ + LiCH ₃ ⁴¹⁾	3,0	99,0
	R-C(CH ₃)Br ₂ + Li ⁴¹⁾	2,4	4,6
R'-C-CH ₃	R'-C(CH ₃)=N-NH-Ts NaOCH ₃	3,7	11,0
	R'-C(CH ₃)=N-NH ₂ HgO; Cu	2,2	3,8

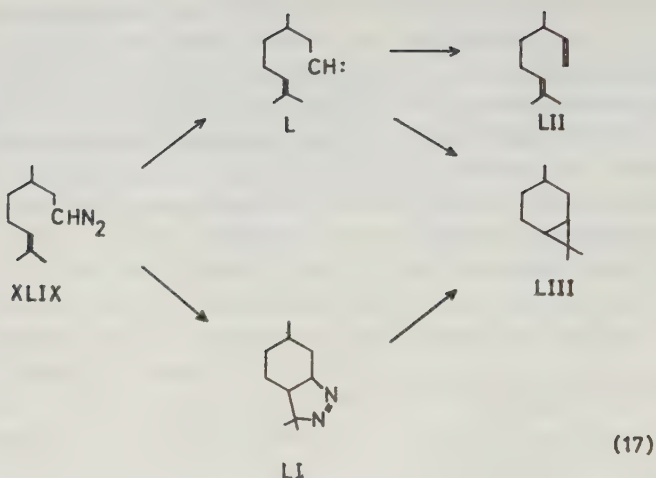
a) % Olefin-(2) = % cis- + % trans-Olefin-(2)

b) Ts = p-Toluolsulfonyl

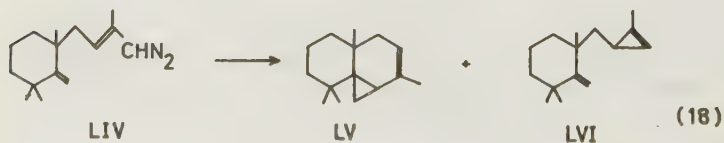
3.6. 2,6-Dimethyl-hepten-(5)-yl-carben

Im Vergleich zu den Untersuchungen an unsubstituierten Alkenylcarbenen verdient der Einfluß von Alkylgruppen an der Doppelbindung auf die intramolekulare Carbenaddition Beachtung. Alkylgruppen erhöhen die Elektronendichte der Doppelbindung und damit ihre Nucleophilie, daher sollte bei alkylsubstituierten Alkenylcarbenen im Vergleich zu unsubstituierten Alkenylcarbenen ein größerer Anteil an Additionsprodukten zu erwarten sein.

2,6-Dimethyl-hepten-(5)-yl-carben (I) bietet sich mit der zweifach methylsubstituierten Doppelbindung als günstiges System an. Durch Hydridverschiebung entsteht 2,6-Dimethyl-octadien-(2,7) (LII), durch intramolekulare Addition Caran (LIII)



Die Reaktion von 1-Diazo-3,7-dimethyl-octen-(6) (XLIX) ist schon in der Literatur erwähnt worden; sie wurde aber nicht näher untersucht⁵⁰⁾. Intramolekulare Addition wurde auch bei der Oxydation von Geranial und Neralhydrazon mit Quecksilberoxid und anschließender Belichtung beobachtet. Hierbei entstand in geringer Ausbeute Δ^4 -Caren⁸⁾. Auch Thujan war auf diese Weise zugänglich⁵¹⁾. Kürzlich gelang Büchi die Totalsynthese von ($\pm$) Thujopsen durch photolytische Zersetzung der Diazo-verbindung LIV⁵¹⁾. Es konnten Thujopsen (LV) und eine Cyclopropenverbindung (LVI) im Verhältnis von 0,4 : 1 isoliert werden.

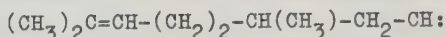


1-Diazo-3,7-dimethyl-octen-(6) wurde über das Tosylhydrazon mit Natriummethylat und über das Hydrazon durch Quecksilberoxidoxydation erhalten und "in situ" sowohl thermisch als auch katalytisch durch gleichzeitig im Reaktionsgemisch vorliegenden Kupferkatalysator zersetzt. Neben der Tosylhydrazonzersetzung in der üblichen Weise mit Natriummethylat in siedendem Diglyme wurden einige Zersetzungen im Vakuum (55-60 mm) bei 100-110°C in einem Triglyme-Diglyme Gemisch durchgeführt.

Zur Darstellung von reinem 1-Diazo-3,7-dimethyl-octen-(6) bot sich das Verfahren von Shechter an, nach dem einige Alkyldiazoverbindungen in guter Ausbeute durch Pyrolyse der Lithiumsalze von Tosylhydrazonen in Substanz dargestellt werden konnten³¹⁾. In dem hier untersuchten Beispiel konnte diese Methode jedoch keine Anwendung finden. Zwar ließ sich die Diazoverbindung mit einer Ausbeute von 17% darstellen, jedoch gelang es nicht, das Produkt von dem während der Pyrolyse bereits entstandenen Caran zu befreien.

Die Ergebnisse der Umsetzungen sind in Tabelle 12 aufgeführt. Erwartungsgemäß ist der Anteil an Additionsprodukt bei den katalytischen Zersetzungen größer als bei den thermischen. Außerdem zeigt die Bildung von Caran bei der alkalisch-thermischen Tosylhydrazonzersetzung scheinbar starke Temperaturabhängigkeit. So hat eine Temperaturerniedrigung um etwa 60°C eine Steigerung des Carananteils von 4% auf 11% zur Folge. Als Erklärung dieses kaum in veränderter Selektivität des Carbens zu suchenden Effektes ist eine konkurrierende Nebenreaktion anzusehen. Im Reaktionsgeschehen konkurrieren der Zerfall der Diazoverbindung nach dem carbenoiden Mechanismus und die intramolekulare Stabilisierung der Diazoverbindung unter Pyrazolinbildung. Aus dem Pyrazolin LI kann durch thermischen Zerfall Caran entstehen, was eine Verfälschung des Verhältnisses Hydridverschiebung zu Addition zur Folge hat (Gl.17). Während die Diazoverbindung bei 165-170°C rasch zerfällt, wird bei niedrigerer Temperatur die Pyrazolinbildung zu einer störenden Konkurrenz. Bei den kupferkatalysierten Zersetzungen ist die Temperaturabhängigkeit weniger stark ausgeprägt, hier scheint die Diazoverbindung unter Einwirkung des Katalysators so rasch

Tabelle 12. Folgeprodukte des 3,7-Dimethyl-hepten-(5)-yl-carbens

Zahlenangaben bezogen auf $\Sigma \text{C}_{10}\text{H}_{18}$ -Isomere = 100

Bildungsreaktion	Temp. °C	2,6-Dimethyl- octadien-(2,7)	Caran
$\text{R}^{\text{a})}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{Ts}^{\text{b})}$	165-170	96	4
NaOCH_3	100-110	89	11
NaOCH_3 ; Cu	165-170	84	16
	100-110	77	23
$\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{NNa}-\text{Ts}$; Cu	bis 170	84	16
$\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$			
HgO	165-170	88	12
HgO; Cu	165-170	77	23
	100-110	78	22
	25	65	35
	0	50	50

a) $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$

b) Ts = p-Toluolsulfonyl

zu zerfallen, daß auch bei 100-110°C kaum noch Möglichkeit zur Pyrazolinbildung besteht. Die Ursache für das Auftreten des hohen Anteils an Caran (35% bei 25°C und 50% bei 0°C) bei der Quecksilberoxidoxydation in Gegenwart von Kupfer ist wahrscheinlich auch in einem thermischen Zerfall des Pyrazolins zu suchen. Denn es konnte nicht völlig ausgeschlossen werden, daß im Einspritzblock des Gaschromatographen geringe Mengen Caran durch Pyrolyse des Pyrazolins entstehen. Während dieser geringe Anteil bei den schnellen Reaktionen bei höherer Temperatur und den damit verbundenen höheren Ausbeuten kaum ins Gewicht fällt, muß bei den niedrigen Ausbeuten von unter 3% bei den bei 25°C und 0°C durchgeführten Reaktionen mit einer Verfälschung der Ergebnisse gerechnet werden.

Die Ausbeute an 2,6-Dimethyl-octen-(6) und Caran beträgt

17-20% bei den Tosylhydrazonzersetzungen bzw. 30-35% bei der Zersetzung der aus Citronellalhydrazon erzeugten Diazoverbindung. Letzterer Wert hängt jedoch stark von der Beschaffenheit des eingesetzten Hydrazons ab; denn schon bei -30°C hat sich nach wenigen Stunden ein beträchtlicher Teil Azin gebildet. Die besten Ausbeuten wurden erhalten, wenn das Hydrazon direkt nach der Darstellung eingesetzt wurde.

Durch Kontrollversuche wurde gezeigt, daß die gefundenen Produkte aus 1-Diazo-3,7-dimethylocten-(6) hervorgehen. So entstanden bei der thermischen Zersetzung von Citronellaltosylhydrazon bei $165-170^{\circ}\text{C}$ neben Spuren vieler im Bereich der gesuchten Produkte siedender Verbindungen hauptsächlich höhermolekulare Verbindungen. Beim Versuch einer unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführten Zersetzung von Citronellalazin, das bei den Reaktionen mit Citronellalhydrazon nicht völlig auszuschließen ist, erwies sich diese Verbindung als beständig, so daß 2,6-Dimethyl-octadien-(2,7) und Caran nur über die Diazoverbindung entstanden sind.

3.6.1. Isomere des Citronellals

Bei der Zersetzung von Citronellaltosylhydrazon wurden immer nur die erwarteten Reaktionsprodukte des β -Isomeren Caran und 2,6-Dimethyl-octadien-(2,7) erhalten. Gaschromatographische Untersuchung des zur Tosylhydrazondarstellung eingesetzten Aldehyds zeigte das Vorhandensein zweier Substanzen im Verhältnis von 68:32. Die beiden Peaks wurden den α - und β -Isomeren des Citronellals zugeschrieben. Das Fehlen der Folgeprodukte von α -Citronellal ist durch Isomerisierung der Isopropenylgruppe in die thermodynamisch stabilere Isopropylidengruppe des β -Citronellals zu erklären. Unter den Reaktionsbedingungen kann die Isomerisierung entweder schon bei der Darstellung des Tosylhydrazons oder bei der Zersetzung eingetreten sein. Die hydrolytische Spaltung von Citronellaltosylhydrazon unter den Bedingungen einer Wasserdampfdestillation mit verdünnter Schwefelsäure führte zu einem Isomerengemisch, in dem der Anteil der im Ausgangsprodukt zu 68% enthaltenen Komponente auf 14% abgesunken war.

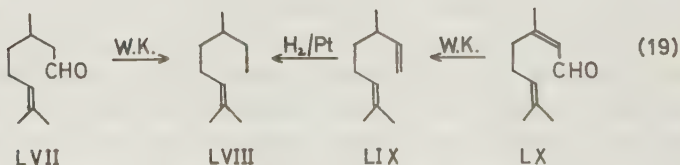
Auch bei der Reaktion von Citronellalhydrazon mit Quecksilberoxid in Gegenwart von Kupferkatalysator wurden bei 25-170°C Folgeprodukte der entsprechenden Isopropylidenverbindung erhalten, während bei 0°C außerdem noch zwei nicht identifizierte Peaks auftraten.

Bei kritischer Beurteilung der bei höherer Temperatur durchgeführten Zersetzungen muß berücksichtigt werden, daß möglicherweise ein geringer Anteil 2,6-Dimethyl-octadien-(2,7) nicht als Folgeprodukt des 2,6-Dimethyl-hepten-(5)-yl-carbens anzusehen ist; denn es bleibt ungeklärt, ob eventuell aus α -Citronellaltosylhydrazon entstandenes 2,6-Dimethyl-octadien-(1,7) zu 2,6-Dimethyl-octadien-(2,7) isomerisiert und somit der Olefinwert etwas verfälscht ist.

3.6.2. Identifizierung der Reaktionsprodukte

3.6.2.1. 2,6-Dimethyl-octadien-(2,7)

2,6-Dimethyl-octadien-(2,7) konnte sowohl durch das IR-Spektrum als auch nach Reduktion zu 2,6-Dimethyl-octen-(2) durch Vergleich mit dem authentischen Präparat identifiziert werden.



Das IR-Spektrum des gaschromatographisch abgetrennten Produktes weist bei 993 cm^{-1} und 1640 cm^{-1} Banden olefinischer Doppelbindungen auf. R.Fischer reduzierte Citral nach Wolff-Kishner und erhielt unter Verschiebung einer Doppelbindung 2,6-Dimethyl-octadien-(2,7), das nach Abbau durch Ozonolyse und über das IR-Spektrum charakterisiert werden konnte⁵²⁾. Die von R.Fischer für die Vinyl- und Isopropyliden-Doppelbindungen angegebenen Wellenzahlen decken sich abgesehen von einer Bande

bei 1780 cm^{-1} , die nicht gefunden wurde, mit dem Spektrum des Carbenfolgeproduktes.

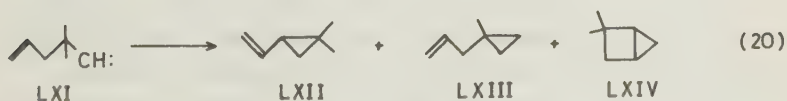
Die Reduktion von 2,6-Dimethyl-octadien-(2,7) verlief unvollständig, wobei die Isopropyliden-Doppelbindung kaum angegriffen wurde. Es entstand zu über 90% 2,6-Dimethyl-octen-(2). Diese Verbindung wurde auch durch Wolff-Kishner Reduktion von Citronellal dargestellt. Der gaschromatographische Vergleich dieses Produktes mit dem über Carbenreaktionen erhaltenen 2,6-Dimethyl-octen-(2) erwies auf verschiedenen Säulen die Identität dieser Verbindungen.

3.6.2.2. Caran

Die Identität dieses Kohlenwasserstoffes mit der authentischen Substanz ließ sich durch den Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten sowie der IR-Spektren eindeutig beweisen. Caran wurde nach dem Entfernen von 2,6-Dimethyl-octadien-(2,7) durch Ozonolyse am präparativen Gaschromatographen abgetrennt. Bei gaschromatographischer Analyse auf 50m-Golaysäulen erwies sich dieses Präparat als ein Gemisch zweier Komponenten in etwa gleichen Mengenverhältnissen. Das Vergleichspräparat zeigte ein ähnliches Bild, wobei die beiden Komponenten jedoch unterschiedlichen Anteil an der Zusammensetzung des Präparates hatten. Es wird angenommen, daß es sich hierbei um die cis-, trans-Isomeren des Carans handelt.

3.7. 2-(2-Methyl-penten-(4)-yl)-carben

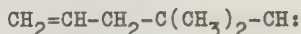
Beim 2-(2-Methyl-penten-(4)-yl)-carben ist keine Hydridverschiebung unter Olefinbildung möglich. Hier steht die Einschiebung in die δ -C-H-Bindung in Konkurrenz zur intramolekularen Addition.



Durch Einschlebung in die primäre (1^0) C-H-Bindung der Methylgruppe entsteht 1-Methyl-1-allyl-cyclopropan, während Einschlebung in die sekundäre (2^0) C-H-Bindung der Allylgruppe 1,1-Dimethyl-1-vinyl-cyclopropan liefert. 2,2-Dimethyl-bicyclo-(2.1.0)pentan ist durch intramolekulare Addition zu erwarten.

2-(2-Methyl-penten-(4)-yl)-carben wurde sowohl durch alkalisch-thermische Spaltung des Tosylhydrazons, durch Quecksilberoxidoxydation des Hydrazons als auch durch α -Eliminierung aus 1,1-Dijod-2,2-dimethyl-penten-(4) mit Methyllithium erzeugt. Tabelle 13 zeigt die Ergebnisse dieser Umsetzungen.

Tabelle 13. Folgeprodukte des 2-(2-Methyl-penten-(4)-yl)-carbens



Zahlenangaben bezogen auf Σ Cyclopropane = 100

Bildungsreaktion	1-Methyl-1-allyl-cyclopropan	1,1-Dimethyl-2-vinyl-cyclopropan
$\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$		
$\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{Ts}^{\text{a})}$		
NaOCH_3	87,4	12,6
NaOCH_3 ; Cu	80,5	19,5
$\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$		
HgO ; Cu	81,7	18,3
$\text{R}-\text{CHJ}_2 + \text{LiCH}_3$ b)	82,9	17,1
$\text{R}-\text{CHJ}_2 + \text{LiCH}_3$ c)	80,3	19,7

a) Ts = p-Toluolsulfonyl

b) In siedendem Äther; ätherische Lösung des Dijodid eingetropft.

c) In siedendem Äther; ätherische Lösung von Methyllithium eingetropft.

Nach Frey entsteht aus cis-1-Methyl-2-vinyl-cyclopropan durch thermische Isomerisierung cis-Hexadien-(1,4)⁵³⁾. Danach könnte sich 1,1-Dimethyl-2-vinyl-cyclopropan zu 2-Methylhexadien-(1,4) isomerisieren. Jedoch ist diese Isomerisierung

bei den Zersetzungsreaktionen des 2,2-Dimethyl-penten-(4)-altosylhydrazons sowie des entsprechenden Hydrazons sehr unwahrscheinlich, da die Versuchsanordnung eine rasche Entfernung der Reaktionsprodukte ermöglichte. Obwohl beim cis-1-Methyl-2-vinyl-cyclopropan schon bei Temperaturen über 160°C quantitative Isomerisierung eintritt, beanspruchen die in der Gasphase ausgeführten Isomerisierungen doch bedeutend längere Reaktionszeiten als für die Verweilzeit des 1,1-Dimethyl-2-vinyl-cyclopropan im heißen Reaktionsgemisch anzunehmen ist.

2,2-Dimethyl-penten-(4), das durch Wolff-Kishner Reduktion sowohl bei der Tosylhydrazonzersetzung als auch der Reaktion des Hydrazons mit Quecksilberoxid entstanden sein könnte, wurde nur zu maximal 1,6% gefunden. Dagegen traten Produkte kationischer Reaktionen in wechselnden Mengen auf. Bei der alkalisch-thermischen Tosylhydrazonzersetzung konnte der Anteil der über kationische Konkurrenzreaktionen gebildeten Olefine bei sorgfältiger Arbeitsweise bis auf unter 5% herabgedrückt werden, während bei Anwesenheit von Kupferkatalysator die Olefinbildung dominierte (60-70%). Bei der Quecksilberoxid-oxydation des Hydrazons in Gegenwart von Kupfer entstanden 30-40% kationischer Nebenprodukte. Die α -Eliminierungen verliefen ohne störende Nebenreaktionen, wenn man vom Auftreten geringer Mengen gesättigter Cyclopropane absieht, die durch Reduktion der carbenoiden Reaktionsprodukte gebildet wurden.

3.7.1. Identifizierung der Reaktionsprodukte

1-Methyl-1-allyl-cyclopropan und 1,1-Dimethyl-2-vinyl-cyclopropan konnten nach katalytischer Hydrierung durch Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten mit 1-Methyl-1-propyl-cyclopropan und 1,1-Dimethyl-2-äthyl-cyclopropan identifiziert werden. Die authentischen Produkte entstanden bei alkalisch-thermischer Spaltung von 2,2-Dimethyl-pentanal-tosylhydrazon^{54a}). Eine weitere Bestätigung fand die Zuordnung durch die NMR-Spektren. 1-Methyl-1-allyl-cyclopropan zeigt bei 0,2 ppm ein wenig aufgelöstes Multiplett der vier Cyclopropanprotonen, bei 1,01 ppm das scharfe Singulett der Methylgruppe und bei 1,96 ppm das Dublett der beiden Methylenprotonen der Allyl-

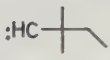
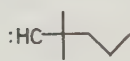
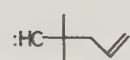
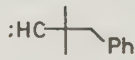
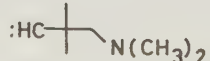
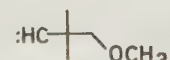
gruppe. Zwei Multipletts bei 5,0 ppm (2H) und 5,5 - 6,0 ppm (1 H) sind dem Vinylrest zuzuordnen.

1,1-Dimethyl-2-vinyl-cyclopropan konnte nicht in reiner Form abgetrennt werden. Das NMR-Spektrum eines Präparats mit 80% 1-Methyl-2-allyl-cyclopropan und 20% 1,1-Dimethyl-2-vinyl-cyclopropan ließ neben den Signalen des ersten Produktes zwei Signale der beiden Methylgruppen bei 1,04 und 1,08 ppm erkennen.

Die über kationische Nebenreaktionen entstandenen Olefine wurden nicht im einzelnen identifiziert. Der gaschromatographische Vergleich mit den Reaktionsprodukten einer über einen kationischen Mechanismus verlaufenden Zersetzung des 2,2-Dimethyl-penten-(4)-al-tosylhydrazons (mit Natrium-glykolat in Äthylenglykol²⁶⁾) ermöglichte eine Unterscheidung der kationischen und carbenoiden Produkte. Über einen kationischen Reaktionsablauf entsteht durch Wanderung des Methyl- und Allylrestes ein Gemisch mehrerer Olefine, die sich durch Hydrierung in 3-Methyl-hexan und 2-Methyl-hexan überführen lassen. Auch die Retentionszeiten dieser Verbindungen erwiesen sich als identisch mit denen der unbekannten Peaks der Hydrierungsprodukte carbenoider Reaktionen.

Das Additionsprodukt 2,2-Dimethyl-bicyclo(2.1.0)pentan konnte nicht unter den Folgeprodukten des 2-(2-Methyl-penten-(4)-yl)-carbans nachgewiesen werden. Als Vergleichssubstanz wurde auch in diesem Fall nicht der Bicyclus selbst, sondern das Hydrierungsprodukt 1,1-Dimethyl-cyclopentan dargestellt (vgl. 3.5.). 1,1-Dimethyl-cyclopentan war über Cyclopentandicarbonsäure-diäthylester zugänglich. Durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid entstand aus dem Diester LXV 1,1-Bis-hydroxymethyl-cyclopentan, das mit p-Toluolsulfochlorid zu 1,1-Bishydroxymethyl-cyclopentan-ditosylat (LXVI) umgesetzt wurde⁵⁵⁾. Reduktion des Ditosylats mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte 1,1-Dimethyl-cyclopentan. Das IR-Spektrum dieses auf eindeutigen Weg dargestellten Präparates erwies sich als identisch mit dem in der Literatur angegebenen Spektrum⁵⁶⁾.

Tabelle 14. Zur Konkurrenz Cyclopropan-Cyclopropan

Carben R-CH:		Konkurrenz 2°/1° a)
2-(2-Methyl-butyl)- carben b) 54a)		0,78
2-(2-Methyl-pentyl)- carben b) 54a)		0,85
2-(2-Methyl-penten- (4)-yl)-carben b)		0,43
c)		0,72
d)		0,67
e)		0,62
f)		0,74
2-(2-Methyl-3-phenyl- propyl)-carben b) 54b)		0,50
2-(2-Methyl-3-N,N-dime- thyl-propyl)- carben b) 54b)		0,39
2-(2-Methyl-3-methoxy- propyl)-carben b) 54c)		0,06

a) sekundäre C-H-Bindung/primäre C-H-Bindung (nach statischer Korrektur)

b) $\text{R-CH=N-NH-Ts} + \text{NaOCH}_3$

c) $\text{R-CH=N-NH-Ts} + \text{NaOCH}_3$; Cu

d) $\text{R-CH=N-NH}_2 + \text{HgO}$; Cu

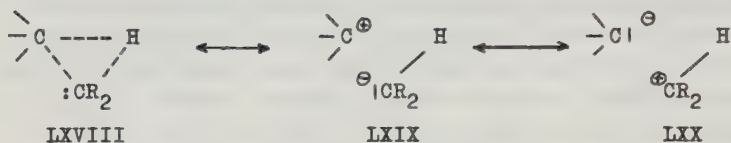
e) $\text{R-CHJ}_2 + \text{LiCH}_3$; in siedendem Äther; ätherische Lösung des Dijodids eingetroppt

f) $\text{R-CHJ}_2 + \text{LiCH}_3$; in siedendem Äther; ätherische Lösung von Methyllithium eingetroppt

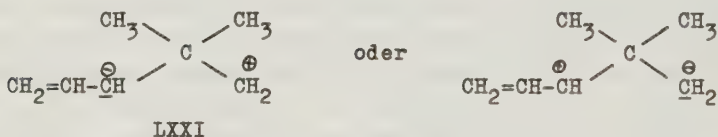
Obwohl aus sterischen Gründen mit wachsender Molekülgröße ein Absinken der Konkurrenzkonstanten $2^0/1^0$ zu erwarten wäre, zeigte sich ein Anstieg dieser Konstanten. Die Erhöhung der Bindungsselektivität wurde durch einen Abkühlungseffekt des Carbens und einen induktiven Effekt der Alkylgruppen erklärt. Untersuchungen an verschiedenen substituierten verzweigten Alkylcarbenen bestätigen den wirksamen Einfluß des induktiven Effektes auf die Selektivität (Tab. 14). Während bei der Einführung einer Aethylgruppe (I-Effekt) ein Anstieg der Selektivität festzustellen ist, sinkt die Konkurrenzkonstante beim Ersatz der Aethyl- durch die Vinylgruppe (-I-Effekt) von 0,85 auf 0,43 bei durch alkalisch-thermische Tosylhydrazonspaltung erzeugten Carbenen. Auch bei Einführung anderer Gruppen mit -I-Effekt, wie der Phenyl-^{54b)}, Dimethylamino-^{54b)} und Methoxygruppe^{54c)}, läßt sich eine deutliche Abnahme der Selektivität erkennen. Erwartungsgemäß zeigen die kupferkatalysierten Reaktionen gegenüber den thermischen Zersetzungen eine deutlich erhöhte Selektivität, da hierbei ein energieärmeres und damit selektiveres Carben erzeugt wird. Energiearme Carbene entstehen auch über α -Eliminierungen. Die Konkurrenzkonstanten bei der Reaktion von 1,1-Dijod-2,2-dimethylpenten-(4) mit Methyllithium sind temperaturabhängig. Bei Zugabe des Dijodids zu einer Lösung von Methyllithium in siedendem Äther betrug das Verhältnis 0,62, im umgekehrten Fall 0,74. Daher ist ein Vergleich mit den Hydrazon- und Tosylhydrazonzersetzungen nicht unbedingt zulässig, obwohl die Konkurrenzkonstanten gut mit denen der kupferkatalysierten Zersetzungen übereinstimmen.

Bei intermolekularen Einschleibsreaktionen von Carbenen in primäre, sekundäre und tertiäre C-H-Bindungen nimmt die Selektivität stark zu, wenn das Carben Estergruppen trägt. Während photolytisch erzeugtes Methylen in der Gasphase weitgehend statistisch angreift, wird beim Übergang vom Diazomethan zu Diazoessigester und zu Diazomalonestern der Angriff auf tertiären Wasserstoff z.B. beim Isobutan zunehmend begünstigt⁵⁷⁾. Diese erhöhte Selektivität wird mit der Beteiligung polarer Grenzstrukturen am Übergangszustand erklärt. Die

Estergruppen können die negative Ladung am Carbenkohlenstoff stabilisieren. Damit trägt der Alkylrest eine positive Ladung, die das tertiäre Kohlenstoffatom bevorzugen wird (LXIX).



Einen anderen Verlauf nimmt die intramolekulare γ -Einschiebung bei Alkylcarbenen. Der deutlich induktive Effekt der Vinylgruppe auf die Selektivität von 2-(2-Methyl-penten-(4)-yl)-carben schließt das Auftreten einer Partialladung am γ -Kohlenstoff aus.



Bei einem solchen Übergangszustand müßte sich der mesomere Effekt der Vinylgruppe stabilisierend auswirken, d.h. die Selektivität sollte erhöht werden.

4. Zum Mechanismus der intramolekularen Carbenaddition

4.1. Die Bedeutung metallorganischer Zwischenstufen

4.1.1. α -Eliminierung bei Dihalogen- und Monohalogenkohlenwasserstoffen

Als Kriterium für das Auftreten freier Carbene wurde vielfach die Addition an Olefine unter Cyclopropanbildung herangezogen. Während die Fähigkeit photolytisch oder pyrolytisch aus Diazoverbindungen erzeugter Carbene, an Doppelbindungen zu addieren, eindeutig bewiesen ist, gilt es heute als sicher, daß ein Carbenmechanismus bei der α -Eliminierung nicht in allen Fällen anzunehmen ist. Methylenjodid gibt mit einem Zink-Kupfer-Paar eine stabile Organozinkverbindung, die mit Olefinen unter Cyclopropanbildung reagieren kann (Simmons-

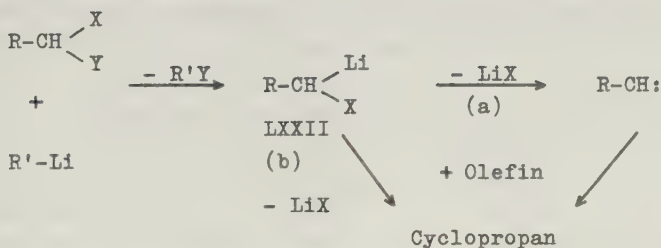
Smith-Reaktion)⁵⁸⁾. Auch Halogenmethylderivate des Aluminiums und anderer Metalle sind zur Cyclopropanbildung fähig.^{60,59)}

Ausgehend von diesen Reaktionen, die sicher nicht über Carbene verlaufen, wird auch bei anderen Reaktionen das "freie" Carben als Zwischenstufe in Frage gestellt. Für den Ablauf der Reaktion von Alkylolithiumverbindungen mit Dihalogeniden in Gegenwart von Olefinen ergeben sich zwei Möglichkeiten:

- Die Reaktion verläuft über eine α -Eliminierung unter Ausbildung einer Carbenzwischenstufe.
- In einer Synchronreaktion reagiert die α -Halolithiumverbindung mit dem Olefin unter Cyclopropanbildung.

Der erste Schritt dieser Reaktion unter Ausbildung der metallorganischen Zwischenstufe (LXXII) gilt als gesichert.

Schema 5

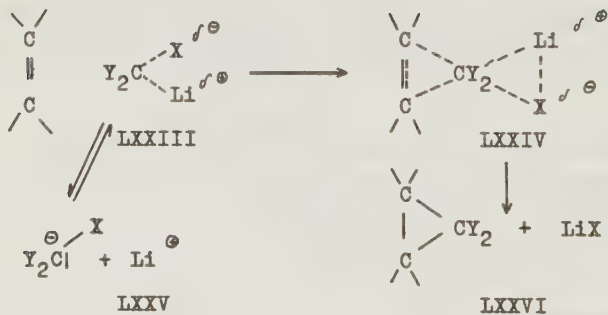


Eine Entscheidung, nach welchem Mechanismus die Addition verläuft, gestaltete sich äußerst schwierig, solange es nicht möglich war, die instabilen α -Halolithiumverbindungen in Substanz zu isolieren. In jüngster Zeit gelang es jedoch mehreren Arbeitskreisen, metallorganische Verbindungen dieses Typs herzustellen.

Aus n-Butyllithium und Trichlorbrommethan erhielten Miller und Whalen in ätherischer Lösung bei -115°C Trichlormethylolithium, das bei -100°C in direkter Reaktion mit Cyclohexen unter Dichlornorcaranbildung reagiert⁶¹⁾. Köbrich et al. konnten verschiedene α -Halolithiumverbindungen durch Metallierung der entsprechenden Halogenkohlenwasserstoffe oder durch Halogen-Metall-Austausch an geminalen Dihalogeniden bei tiefen

Temperaturen in Tetrahydrofuran darstellen.^{62,63)} Eine weitgehende Klärung der Rolle von α -Halogenlithiumorganylen als carbenoide Zwischenstufe konnte durch die kürzlich veröffentlichten Untersuchungen von Hoeg, Lusk und Crumbliss erzielt werden⁶⁴⁾. Danach spricht gegen das Auftreten von freien Carbenen, daß die Stabilität von α -Halolithiumverbindungen durch Olefine beeinflusst wird, während bei einem Reaktionsablauf über ein freies Carben kein Einfluß von Olefinen auf die Zerfallsgeschwindigkeit zu erwarten wäre. Andererseits wurde eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Elektronendichte der Doppelbindung beobachtet. So wird die Reaktion durch Cyclohexen und Tetramethyläthylen in deutlich stärkerem Maße beschleunigt als durch Olefine mit konjugierter Doppelbindung wie z.B. Butadien. Diese Ergebnisse sprechen für einen Carben-Reaktionsmechanismus. Ein Mechanismus, bei dem ein Carben-Komplex als Zwischenstufe formuliert wird, trägt diesen scheinbar widersprüchlichen Versuchsergebnissen Rechnung:

Schema 6



X = Halogen

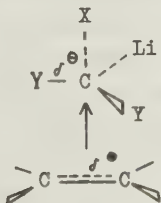
Y = Halogen, H oder Alkyl

Die metallorganische Verbindung LXXIII reagiert mit dem Olefin unter Ausbildung eines Carben-Komplexes LXXIV, aus dem nach Abspaltung von Lithiumhalogenid Cyclopropan entsteht. Dieser Mechanismus über einen Carben-Komplex, der auch schon von Wittig⁶⁵⁾, Simmons⁵⁸⁾ und Closs⁶⁶⁾ formuliert wurde, erklärt

die Stereospezifität und das elektrophile Verhalten der metallorganischen Verbindung LXXIII, während ein von Hoberg bei der Reaktion von Aluminiumorganen mit Olefinen vorgeschlagener Zweistufenmechanismus der Forderung nach strenger Stereospezifität der Cyclopropanbildung nur mit Vorbehalt gerecht werden kann⁵⁹⁾.

Eine überzeugende Stützung erfuhr dieser Reaktionsablauf durch die Umsetzung von 1,6-Dihalogen-3-hexenen mit Halogenmethylderivaten des Zinks, die nur das nach dem einstufigen Mechanismus geforderte Cyclopropanderivat lieferte.⁶⁷⁾ Bei tiefen Temperaturen (unter -70°C) liegt das Gleichgewicht zwischen LXXIII und LXXV weit auf der Seite des Carbanions. Die meisten Eigenschaften der α -Halolithiumverbindungen bei tiefen Temperaturen lassen sich mit der Carbanion-Struktur LXXV erklären, während beim Erwärmen die Eigenschaften eines freien Carbens dominierend werden.⁶⁴⁾

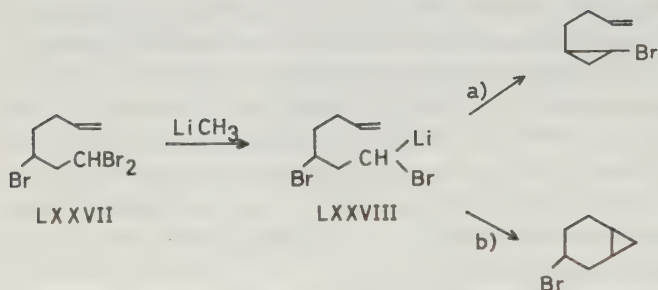
Die Kohlenstoff-Lithium- und die Kohlenstoff-Halogen-Bindungen sind durch den gemeinsamen induktiven Effekt von Lithium- und Halogenatom stark polarisiert, so daß sowohl für die metallorganische Verbindung als auch für den Carben-Komplex ein stark salzartiger Charakter anzunehmen ist. Closs formuliert die Reaktion von LXXIII mit dem Olefin zu Cyclopropan analog zur $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion²⁹⁾. Das Olefin greift von der rückwärtigen Seite her an. Hierbei wird ein von der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion her bekannter Übergangszustand mit annähernder sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffatoms durchlaufen.



Da sich die Unterscheidung zwischen freien Carbenen und ähnlich reagierenden metallorganischen Zwischenstufen als sehr schwierig erweist, wurde von Closs der Begriff "Carbenoid" für derartige metallorganische Zwischenstufen formuliert²⁹⁾.

Durch geschickte Wahl der Reaktionspartner sollte es auch unter den üblichen Bedingungen einer α -Eliminierung möglich sein, einen Hinweis auf die Bedeutung metallorganischer Zwischenstufen bei der Addition an Olefine zu erhalten. Hierzu bieten sich insbesondere intramolekulare Konkurrenzreaktionen an.⁶⁸⁾

(23)



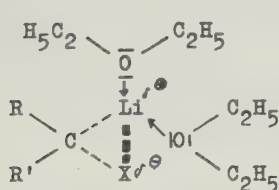
Durch 1,3-Eliminierung sollte aus der metallorganischen Zwischenstufe LXXVIII 1-Brom-2-buten-(3)-yl-cyclopropan entstehen (a). Eine Addition (b) die mit der 1,3-Eliminierung konkurriert, sollte eine direkte Addition der lithiumorganischen Verbindung LXXVIII an die Doppelbindung sein. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ließ kein Anzeichen einer solchen Konkurrenz erkennen.

Auch eigene Untersuchungen an Alkenylcarbenen lassen bei α -Eliminierungen das Auftreten von freien Carbenen als fraglich erscheinen. Aus Penten-(4)-yl-lithium entstand mit Methylchlorid bei -35°C 78,6% Hexadien-(1,5), 6,4% cis- und trans-Hexadien-(1,4) und als Additionsprodukt 15% Bicyclo(3.1.0)hexan. Bei photolytischer Zersetzung von 1-Diazo-hexen-(5) wurde Bicyclo(3.1.0)hexan zu 1,1% erhalten. Das Auftreten eines Pyrazolins konnte nicht ausgeschlossen werden, so daß der geringe Anteil an Bicyclo(3.1.0)hexan bei der Photolyse nicht unbedingt als Addition des Carbens an die Doppelbindung zu deuten ist. Ein Vergleich dieser Ergebnisse zeigt eine deutliche Bevorzugung der Addition bei über α -Eliminierung erzeugten "komplexierten" Carbenen gegenüber den aus

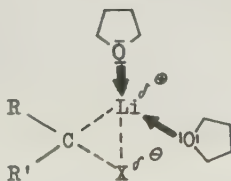
Diazoverbindungen durch Photolyse gebildeten "freien" Carbenen.

Bei den oben aufgeführten α -Eliminierungsreaktionen wurde Diäthyläther als Lösungsmittel verwendet. Da in Tetrahydrofuran durch Stabilisierung eine längere Lebensdauer der metallorganischen Verbindung zu erwarten ist, wurde durch Umsetzungen in diesem Lösungsmittel ein weiterer Hinweis auf die Bedeutung der Zwischenstufen bei der Addition erwartet. Steigt der Anteil an Additionsprodukt, so sollte für die Addition die lithiumorganische Zwischenstufe direkt verantwortlich sein, während gleichbleibende Produktzusammensetzung oder Abnahme der intramolekularen Addition einen Hinweis auf das Durchlaufen der Carbenstufe geben könnte. Nach Köbrich ist der Lösungsmiteinfluß auf die α -Eliminierung auf die Wirkung des Lithiumkations als Lewis-Säure bei der Halogenablösung zurückzuführen⁶³⁾. Durch das stärker polare Tetrahydrofuran wird das Kation viel wirksamer solvatisiert als durch Äther, was eine Verminderung der Elektrophilie und damit eine gegenüber Äther gehemmte Eliminierung von Lithiumhalogenid zur Folge hat.

Die Solvatisierung der α -Halogenlithiumalkyle durch Äther bzw. Tetrahydrofuran kann man sich folgendermaßen vorstellen:



in Diäthyläther



in Tetrahydrofuran

Die unterschiedliche stabilisierende Wirkung der Lösungsmittel kommt zum Beispiel in der Beständigkeit des Zwischenproduktes zur Chlorcarbenbildung, LiCHCl_2 , zum Ausdruck, das in Tetrahydrofuran bei Temperaturen unter -60°C nur geringe Zerfallstendenz zeigt⁶³⁾, während diese Verbindung in Äther nicht nachzuweisen ist²⁹⁾.

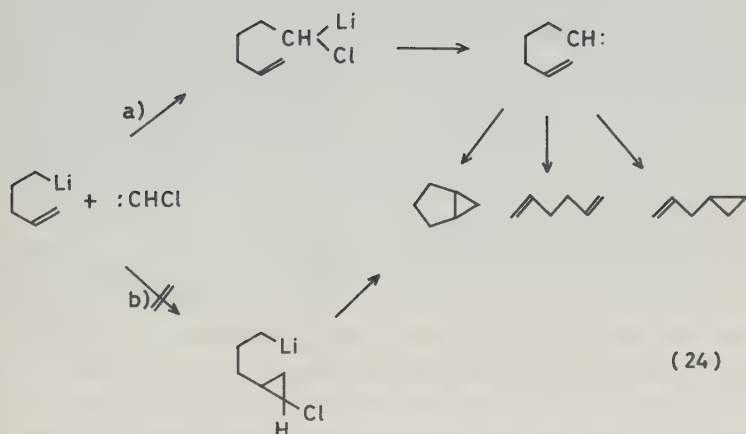
Die Reaktion von Methylenchlorid mit Buten-(3)-yl-lithium, Penten-(4)-yl-lithium sowie Hexen-(5)-yl-lithium in Äther bei

-35°C lieferte Carbenfolgeprodukte in Ausbeuten bis zu 70% in Bezug auf das eingesetzte Alkenylbromid. Dagegen wurde bei den entsprechenden Reaktionen in Tetrahydrofuran Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches unter Bildung hauptsächlich höhermolekularer Produkte beobachtet. Carbenfolgeprodukte entstanden nur in Spuren. Die Reaktionen mit Allyllithium wurden wegen der Darstellungsweise dieser Verbindung nur in Tetrahydrofuran durchgeführt, jedoch war es in diesem Fall möglich, die Reaktionsprodukte ohne weitere Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in einer Gasbürette direkt aufzugangen, so daß bei entsprechend großen Ansätzen ausreichende Mengen an Reaktionsprodukten erhalten wurden.

Wie erst jetzt bekannt wurde, konnte auch bei der Reaktion von Methylenchlorid mit n-Butyllithium in Tetrahydrofuran in Gegenwart von Tetramethyläthylen keine nennenswerte Cyclopropanbildung beobachtet werden⁶⁴), während bei Verwendung von Diäthyläther als Lösungsmittel 17% 1,1,2,2-Tetramethyl-3,3-dichlorcyclopropan entstanden.^{42c)}

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen erneut die höhere Selektivität von Carbenen, die durch α -Eliminierung entstehen, im Vergleich zu photolytisch erzeugten Carbenen. Während dieser Effekt bisher nur bei Einschlebungreaktionen bekannt war, ist es nun auch für die intramolekulare Addition an Doppelbindungen nachgewiesen. Das Versuchsmaterial erlaubt keine Entscheidung, ob die höhere Selektivität durch eine "Komplexierung" des Carbens oder durch einen geringeren Energieinhalt bedingt ist.

Bei der Reaktion von Chlorcarben mit Lithiumalkenylen ist noch ein weiterer Reaktionsweg denkbar, wobei Chlorcarben nicht mit der Kohlenstoff-Lithium-Bindung (a), sondern mit den π -Elektronen der Doppelbindung reagiert (b). Dieser Reaktionsablauf kann jedoch auf Grund der bei Umsetzungen von Lithiumalkylen mit Chlorcarbenen erhaltenen Ergebnisse ausgeschlossen werden^{15c)}.



4.1.2. Kupferkatalysierte Zersetzung von Diazoverbindungen

Die Rolle des Kupfers oder seiner Salze bei der Zersetzung von Diazoverbindungen und der Energiezustand des Zwischenproduktes sind weitgehend bekannt. Obwohl die auf diese Weise gebildeten Zwischenprodukte cis-stereospezifisch an Olefine addieren^{69,70}), werden keine Einschleibungsreaktionen in C-H-Bindungen beobachtet, im Gegensatz zu den Reaktionen photolytisch oder pyrolytisch erzeugter Carbene. Nähere Hinweise gibt die sterische Diskriminierung bei Reaktionen des Aethoxycarbonylcarbens mit Cyclohexen⁷¹). Die kupferkatalysierte Zersetzung von Diazoessigsäureäthylester in Gegenwart von Cyclohexen lieferte 7-Norcarancarbonsäure im exo-endo Verhältnis von 16:1; bei der Photolyse sank der Anteil an exo-Verbindung auf 1,6:1 ab. Außerdem wurden Einschleibungsprodukte gefunden. Zur Erklärung dieses Befundes wird bei der Photolyse ein freies Carben postuliert, während bei der Kupferkatalyse ein Kupferkomplex des gleichen Carbens anzunehmen ist. Obwohl beide Zwischenprodukte geringe Diskriminierung zwischen verschiedenen Olefinen zeigen, unterscheiden sie sich dennoch in ihrer Größe, womit die Bevorzugung von sterisch weniger gehinderten Produkten in Einklang steht.

Nach E. Müller⁷²⁾ lagert sich in der ersten Phase der Reaktion die Diazoverbindung an das Kupfersalz unter Auffüllung der Elektronenschale des Kupfers an. Durch Abspaltung von Stickstoff entsteht ein "Carben-Metallsalz-Komplex" ($\text{Hal-Cu}-\text{C R}_2$), der in elektrophiler Reaktion mit olefinischen Doppelbindungen reagieren kann. Bei Verwendung von metallischem Kupfer als Katalysator ist eine ähnliche Zwischenstufe anzunehmen. Die Ausbildung eines "komplexierten Carbens" erklärt die Reaktivitätsabnahme bei Addition und C-H-Einschiebung.

Zur Abschätzung der Additionsfähigkeit von auf verschiedene Weise erzeugten Carbenen kann eine Reaktivitätsskala aufgestellt werden, die von vollständig freien Carbenen bei der Photolyse und Pyrolyse von Diazoverbindungen bis zu den sehr inerten α -Haloquecksilberverbindungen reicht. Letztere gehen Additionsreaktionen nur bei erhöhter Temperatur ein. Zwischen diesen Extremen liegen die α -Halonatrium-, α -Halolithium- und α -Halozinkverbindungen²⁹⁾. Die durch kupferkatalysierte Zersetzung von Diazoverbindungen erzeugten Carbene sind auf Grund ihrer Reaktivität etwa zwischen die α -Halolithium- und α -Halozinkverbindungen einzuordnen. Für die stark verminderte Reaktivität sprechen die recht hohen Ausbeuten an Additionsprodukten bei den kupferkatalysierten Zersetzungen der ungesättigten Diazoverbindungen sowohl in Substanz als auch "in situ". So entstanden aus 1-Diazohehexen-(5) bei der Zersetzung mit Kupferchlorid in Äther 36% Bicyclo(3.1.0)hexan. Die α -Eliminierung, ausgehend von Penten-(4)-yl-lithium und Methylenchlorid in Äther, ergab nur 15% des Bicyclus. Noch auffälliger sind die Unterschiede beim Hexen-(5)-yl-carben. Hier entstand durch α -Eliminierung Norcaran zu etwa 0,5%. Die Kupferkatalyse ließ die intramolekulare Addition zu 18,2% ablaufen.

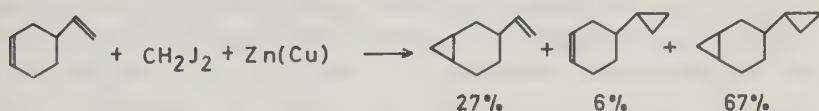
4.2. Zur Abhängigkeit der intramolekularen Carbenaddition von der Struktur des Carbens

4.2.1. Substituenteneinfluß

Wie schon bei 4.1.1. erläutert wurde, ist die Geschwindigkeit der Reaktion von α -Halolithiumverbindungen mit Olefinen stark vom nucleophilen Charakter der Olefine abhängig. Allge-

meinwird das nucleophile Verhalten von Olefinen durch Elektromendonatoren an der Doppelbindung begünstigt. Dies soll an einigen Beispielen, die zum Typ der Simmons-Smith Reaktion gehören, demonstriert werden. Zwar verläuft die Simmons-Smith Reaktion nicht über freie Carbene, ist aber als nucleophile Reaktion der Doppelbindung mit der metallorganischen Zwischenstufe anzusehen. Daher können diese Beispiele zumindest für eine qualitative Betrachtung herangezogen werden.

Bei Systemen, in denen mehrere Doppelbindungen bei der Addition konkurrieren, wird wie erwartet die Doppelbindung mit dem stärksten nucleophilen Charakter bevorzugt angegriffen.¹⁰³⁾



(25)

Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Reaktion von Isopren mit Methylenjodid und Zink-Kupfer-Paar erhalten. Hier entstand neben 32% Bisadditionsprodukt 64% 1-Methyl-1-vinyl-cyclopropan und nur 4% Isopropenylcyclopropan¹⁰⁴⁾.

3,7-Dimethyl-hepten-(5)-yl-carben sollte gegenüber dem unsubstituierten Hexen-(5)-yl-carben durch den Einfluß der elektronendrückenden Methylgruppen eine gesteigerte Additionsfähigkeit zeigen. Da diese Carbene nicht auf genau gleiche Weise erzeugt werden konnten, ist ein exakt quantitativer Vergleich der Versuchsergebnisse nicht möglich. In beiden Fällen diente die Diazoverbindung als Carbenvorstufe, jedoch wurde 1-Diazo-hepten-(6) bei 0°C in Substanz bzw. "in situ" nach der Darstellung aus N-Nitroso-hepten-(6)-yl-harnstoff zersetzt, während 3,7-Dimethyl-hepten-(5)-yl-carben durch alkalisch-thermische Tosylhydrazonspaltung und durch Oxydation von Citronellalhydrazon mit Quecksilberoxid gebildet wurde. Diese Reaktionen wurden bei 100-110°C und 165-170°C durchgeführt. Als Lösungsmittel diente Äther und 1,2-Dimethoxy-äthan beim Hexen-(5)-yl-carben, bzw. Diglyme und Triglyme beim 3,7-Dimethyl-hepten-(5)-yl-carben. Der höchste Wert an Additions-

produkt unter den Folgeprodukten des Hexen-(5)-yl-carbens wurde durch kupferkatalysierte Zersetzung der Diazoverbindung "in situ" erhalten. Hierbei entstand neben Heptadienen 18,2% Norcaran. Die Zersetzung einer Lösung von 1-Diazo-hepten-(6) in 1,2-Dimethoxy-äthan verlief nur bis zu 1% unter intramolekularer Addition. Bei den kupferkatalysierten Zersetzungen von 1-Diazo-3,7-dimethyl-octen-(6) entstanden 16-23% Caran; die bei niedrigeren Temperaturen gefundenen höheren Caranwerte lassen sich nicht sicher nur auf Carbenreaktionen zurückführen.

Bei einer Beurteilung der Ergebnisse muß berücksichtigt werden, daß die zur Erzeugung von Hexen-(5)-yl-carben durchgeführte Zersetzung der Diazoverbindung "in situ" das Verfahren zur Erzielung maximaler Ausbeuten an Additionsprodukt darstellt. Bei der alkalisch-thermischen Tosylhydrazonzersetzung und bei der Quecksilberoxidoxydation von Hydrazonen in Gegenwart von Kupfer ist eine weniger effektive Wirkung des Katalysators zu erwarten, da ein Teil der Diazoverbindung bei den hier angewendeten Temperaturen von 100-110°C bzw. 165-170°C schon rein thermisch zerfallen dürfte. Außerdem darf die für Additionsreaktionen dieser Art deutliche Lösungsmittelabhängigkeit (s. 3.3.3.) nicht außer Acht gelassen werden. Die Ergebnisse der in Diglyme und Triglyme ausgeführten Reaktionen von 1-Diazo-3,7-dimethyl-octen-(6) sind also eher mit denen der Zersetzung von 1-Diazo-hepten-(6) in 1,2-Dimethoxy-äthan zu vergleichen. Unter diesen Voraussetzungen bestätigen die Versuchsergebnisse die erwartete Steigerung an intramolekularer Addition durch Erhöhung der Nucleophilie der Doppelbindung unter den elektromendrückenden Einfluß von Methylgruppen.

4.2.2. Energie des Übergangszustandes

Von den Alkenylcarbenen $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}$: ($n = 1, 2, 3, 4$) reagierten nur die Systeme mit $n = 3$ und 4 unter intramolekularer Addition, während bei den Carbenen mit $n = 1$ und 2 nur Olefine durch Hydridverschiebung (beim Buten-(3)-yl-carben auch Vinylcyclopropan durch β -Einschiebung) entstanden. Diese Tatsache läßt sich durch die Energie des Übergangszustandes bei der Addition erklären. Beim Penten-(4)-yl-carben nimmt der

Übergangszustand die energetisch günstige Sesselform des Cyclohexans ein. Auch beim Hexen-(5)-yl-carben ist noch ein wenig gespannter Übergangszustand denkbar; dagegen ist bei der Addition des Allyl- und Buten-(3)-yl-carbens eine erheblich stärkere Verzerrung des C-C-C-Bindungswinkels nötig. In diesen Fällen stabilisieren sich die Carbene ausschließlich über die konkurrierenden Einschiebungsreaktionen unter Olefin- und Cyclopropanbildung.

Die bei Alkylcarbenen erhaltenen Ergebnisse korrespondieren mit den Befunden bei kationischer Cyclisierung unter Beteiligung olefinischer Doppelbindungen. Johnson erhielt bei der Solvolyse von Hexen-(5)-yl-p-nitrobenzolsulfonat in 98%iger Ameisensäure in Gegenwart von Natriumformiat nach der Verseifung der Reaktionsprodukte ein Gemisch cyclischer und olefinischer Produkte. Neben 26% Hexenol und 1% nicht identifizierter Kohlenwasserstoffe entstanden 5% Cyclohexen und 68% Cyclohexanol.²⁴⁾ Dagegen konnte bei der Solvolyse von Penten-(4)-yl-p-nitrobenzolsulfonat keine Cyclisierung festgestellt werden. Auch Hepten-(6)-yl-p-nitrobenzolsulfonat lieferte hauptsächlich Produkte direkter Substitution. Cycloheptanol wurde in Spuren (etwa 1%) im Reaktionsgemisch gefunden.

4.2.3. Intramolekulare Addition bei Keto- und Alkoxy-carbenen

Ungesättigte Ketocarbene, die aus den entsprechenden Diazoverbindungen erzeugt werden, stabilisieren sich eher unter intramolekularer Addition als unter Wolff-Umlagerung. Diese zur Synthese verschiedener polycyclischer Ringsysteme geeignete Reaktion wird im allgemeinen kupferkatalysiert durchgeführt. Doering erhielt aus 3-Cyclopenten-(1)-yl-diazomethylketon durch katalytische Zersetzung in siedendem Tetrahydrofuran in 65%iger Ausbeute Nortricyclanon.⁷³⁾ Bei photolytischer Zersetzung entstand ein Gemisch vieler Produkte, unter denen Nortricyclanon in unwesentlicher Menge auftrat. Dieser Befund veranlaßt zu der Vermutung, daß auch photolytisch erzeugte Ketocarbene nicht zu intramolekularer Addition befähigt sind, wenn Konkurrenzreaktionen einen anderen Reaktionsablauf ermöglichen. In

einigen Fällen wurden bei der Belichtung von Diazoketonen dennoch Additionsprodukte erhalten. Hierbei ist eine photolytisch induzierte Pyrazolinbildung mit anschließendem radikalischen Zerfall jedoch nicht ausgeschlossen.^{14b)}

Alkoxy-carbene besitzen wie Ketocarbene auf Grund der Resonanzmöglichkeit mit Sauerstoff gegenüber dem nicht mesomeriefähigen Alkenylcarbenen eine bedeutend höhere Stabilität, so daß auch bei diesen Carbenen eine Förderung intramolekularer Addition zu erwarten ist.

Alkalisch-thermische Spaltung von Penten-(4)-benzoat-(p-toluolsulfonyl)-hydrazon lieferte 1-Phenyl-2-oxa-bicyclo(4.1.0)heptan in 11-14% Ausbeute durch intramolekulare Addition, bei der Photolyse des Tosylhydrazonkaliumsalzes entstand 20-21% Additionsprodukt⁷⁴⁾. Es konnte jedoch auch bei diesem System nicht eindeutig entschieden werden, ob die Cyclopropanbildung über das Alkoxy-carben verläuft oder unter 1,3-Addition der Diazogruppierung an die Doppelbindung ein Pyrazolinsystem entsteht, das thermisch unter Stickstoffabspaltung zerfällt.

5. Zusammenfassung

1. Es wurden die Reaktionen unverzweigter und verzweigter Alkenylcarbene untersucht. Dabei konkurrieren β -Hydridverschiebung, γ -Einschiebung und intramolekulare Addition.
2. Die intramolekulare Addition zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Kettenlänge. Das Maximum an Addition wurde beim Penten-(4)-yl-carben beobachtet.
3. Additionsprodukte treten nur bei solchen Reaktionen auf, die energiearme Carbene entstehen lassen wie α -Eliminierungen und kupfer- bzw. kupfersalzkatalysierte Zersetzungen von Diazoverbindungen. Letztere liefern den größten Anteil an Additionsprodukten.
4. Elektronendonatoren an der Doppelbindung begünstigen die Addition.
5. Die Lösungsmittelabhängigkeit läßt die Bedeutung eines polarisierten Carben-Komplexes bei der Addition erkennen.
6. Der induktive Effekt der Vinylgruppe auf die Selektivität des 2-(2-Methyl-penten-(4)-yl)-carbena schließt das Auftreten eines polaren Übergangszustandes bei der Einschiebung in γ -C-H-Bindungen aus.

6. Experimenteller Teil

Vorbemerkung

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop bzw. im Schwefelsäurebad bestimmt und sind unkorrigiert.

IR-Spektren: Perkin-Elmer Infracord, Beckman IR4, Perkin

Elmer 421

NMR-Spektren: Varian S-60 A

6.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

6.1.1. Allyllithium

Da bei der Reaktion von Allylmagnesiumbromid mit Lithium⁷⁵⁾ keine befriedigenden Ausbeuten erhalten werden konnten, wurde Allyllithium durch Ätherspaltung von Phenylallyläther mit Lithium dargestellt.⁷⁶⁾

Phenylallyläther war durch Reaktion von Phenol mit Allylbromid in Gegenwart von K_2CO_3 zugänglich.⁷⁷⁾

Ätherspaltung:

In einem mit Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Rückflußkühler versehenen 250 ml Dreihalskolben wurden zu 4,2 g (0,6 Mol) Lithiumschnitzeln in 50 ml Tetrahydrofuran unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei $-15 - 5^\circ C$ in 45 Minuten 6,7 g (0,05 Mol) Phenylallyläther in 40 ml Tetrahydrofuran unter Rühren zugetropft. Schon nach Zugabe eines geringen Anteils der Phenylallylätherlösung färbte sich das Reaktionsgemisch schwachgrün, um schließlich eine olivgrüne Färbung anzunehmen. Nach beendeter Zugabe wurde 4 Stunden bei Zimmertemperatur nachgerührt.

Reinigung des Tetrahydrofurans: Das rohe Tetrahydrofuran wurde mit NaOH-Plättchen geschüttelt, 24 Stunden über Natrium am Rückfluß gekocht und abdestilliert, sodann mit $LiAlH_4$ versetzt und direkt in das Reaktionsgefäß destilliert.

6.1.2. 1-Brom-buten-(3)

In einem 100 ml-Dreihalskolben (KPG-Rührer, Tropftrichter, Trockenrohr) wurden in ein Gemisch von 15 g (0,2 Mol) Allylcarbinol und 5,7 ml Pyridin bei -20°C bis -30°C 22 g (0,08 Mol) PBr_3 in einer Stunde eingetropft. Nach einer weiteren Stunde wurde das Rohprodukt direkt aus dem Reaktionsgefäß abdestilliert. Gaschromatographisch reines 1-Brom-buten-(3) wurde nach Auswaschen des Rohproduktes mit H_2O , verdünnter NaOH , H_2O , Trocknen über MgSO_4 und anschließender fraktionierter Destillation erhalten.

Ausbeute: 8,6 g (32%)

Kp. $26^{\circ}\text{C}/30\text{mm}$ (Lit. Kp. $14^{\circ}\text{C}/10\text{mm}$ ⁷⁸⁾
 n_{D}^{22} 1,4582 (n_{D}^{20} 1,4575)

6.1.3. N-Nitroso-penten-(4)-yl-harnstoff

war durch Nitrosierung des über 1-Amino-penten-(4) gewonnenen Penten-(4)-yl-harnstoffs zugänglich.

Durch Umsetzung von Tetrahydrofurfurylalkohol in Pyridin mit SOCl_2 wurde Tetrahydrofurfurylalkohol dargestellt. Reaktion des Tetrahydrofurfurylchlorids mit einer Natriumsuspension in Toluol führte zu Penten-(4)-ol.⁷⁹⁾ Aus Penten-(4)-ol und PBr_3 entstand 1-Brom-penten-(4)⁸⁰⁾ analog der beim 1-Brom-buten-(3) beschriebenen Methode

N-Penten-(4)-yl-phthalimid

23 g (0,15 Mol) 1-Brom-penten-(4), 30 g (0,16 Mol) Phthalimid-kalium, 100 ml Dimethylformamid und 0,2 g KJ wurden eine Stunde bei etwa 160°C gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde auf 200 g Eis gegossen, mit CHCl_3 extrahiert und mit 1n KOH , H_2O , 0,5 n HCl und H_2O gewaschen. Beim Einengen des Lösungsmittels im Vakuum fiel N-Penten-(4)-yl-phthalimid in farblosen Nadeln aus (23 g, 81%). Das Rohprodukt wurde direkt weiterverarbeitet. Eine Probe wurde mehrfach aus Äthanol umkristallisiert.

Fp.: $34-35^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (215,25)	Ber. C 72,53	H 6,09	N 6,51
	Gef. C 71,95	H 5,84	N 6,73

1-Amino-penten-(4)

Zur Gewinnung von 1-Amino-penten-(4)-hydrochlorid wurde das von Roberts bei der Darstellung von Allylcarbinyllamin aus N-Allylcarbinyll-phthalimid beschriebene Verfahren angewendet⁸¹⁾. - 15 g N-Penten-(4)-phthalimid (Rohprodukt) in 100 ml Aethanol wurden mit 5,7 g Hydrazinhydrat (92%ig) zwei Stunden gekocht, mit 10 ml konz. HCl versetzt und zwei weitere Stunden bei 70°C gehalten. Der Kristallbrei wurde scharf abgesaugt, mit 50 ml 2n HCl und 50 ml H₂O gewaschen. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt (9,5 g) wurde direkt zum Harnstoff weiterverarbeitet.

Penten-(4)-yl-harnstoff

9,5 g 1-Amino-penten-(4)-hydrochlorid (Rohprodukt) wurden in 70 ml H₂O gelöst, mit 2n NaOH auf p_H 8-9 gebracht und mit einer Lösung von 6,5 g (0,08 Mol) KOCN in wenig Wasser eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Abkühlen fiel das Produkt in weißen Nadeln aus. Der Harnstoff ließ sich gut aus Wasser umkristallisieren.

Ausbeute: 4,2 g (34% in Bezug auf 1-Brom-penten-(4))

Fp. 81,5-82,5°C (aus H₂O)

C ₆ H ₁₂ N ₂ O (128,18)	Ber. C 56,22	H 9,44	N 21,86
	Gef. C 56,27	H 9,85	N 22,41

N-Nitroso-penten-(4)-yl-harnstoff

2,0 g (0,015 Mol) Penten-(4)-yl-harnstoff in 10 ml Eisessig wurden bei 0°C durch langsames Zutropfen einer Lösung von 1,4 g (0,02 Mol) NaNO₂ in 10 ml H₂O nitrosiert (Reaktionszeit: eine Stunde). Beim Verdünnen mit 40 ml Eiswasser fiel der Nitrosoharnstoff in schwach gelben nadelförmigen Kristallen aus. Beim Aufbewahren im Kühlschrank ist die Verbindung über Monate haltbar.

Ausbeute: 1,3 g (57%)

Fp. 65-66°C (aus C₂H₅OH)

6.1.4. Hexamethylen-N,N'-dinitroso-bisharnstoff

wurde durch Nitrosierung von Hexamethylenbisharnstoff mit NaNO_2 in Eisessig dargestellt.⁴⁴⁾

6.1.5. N-Nitroso-hexen-(5)-yl-harnstoff

wurde wie das C_5 -Homologe über das entsprechende Amin dargestellt. Durch Reduktion von Hexen-(5)-säurenitril⁸⁰⁾ mit LiAlH_4 entstand 1-Amino-hexen-(5).

1-Amino-hexen-(5)

Die Anwendung der allgemeinen Vorschrift zur Reduktion von Nitrilen mit LiAlH_4 zu Aminen⁸²⁾ führte in guter Ausbeute zu dem gewünschten Produkt.

In einem 1l-Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter, Rührer, Rückflußkühler und Trockenrohren, wurden nach gründlichem Spülen mit Stickstoff 4,2 g (0,11 Mol) feinpulverisiertes LiAlH_4 in 300 ml trockenem Äther suspendiert. In die eisgekühlte Suspension wurde in einer Stunde eine Lösung von 9,6 g (0,1 Mol) Hexen-(5)-säurenitril in 20 ml Äther eingetropft. Danach wurde die Kühlung entfernt und zur Vervollständigung der Reaktion zwei Stunden bei Zimmertemperatur nachgerührt. Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde wieder abgekühlt und unter heftigem Rühren nacheinander 4,4 ml H_2O , 3,3 ml 20%ige NaOH und 15,4 ml H_2O zugegeben. Die ätherische Phase wurde von dem weißen granulierten Niederschlag abgetrennt und dieser mehrfach mit Äther extrahiert.

Da das Amin zum Harnstoff weiterverarbeitet werden sollte, wurde auf Isolierung verzichtet und aus den mit K_2CO_3 getrockneten Ätherauszügen durch Einleiten von HCl das Hydrochlorid ausgefällt. Das hygroskopische Produkt wurde rasch abgesaugt und noch ätherfeucht in einen Exsikkator überführt. Durch vorsichtiges Evakuieren wurde der restliche Äther abgezogen.

Ausbeute: 9 g (66% in Bezug auf Hexen-(5)-säurenitril)

Aufarbeiten des anorganischen Rückstandes durch Zersetzen mit konz. NaOH und Ausschütteln mit Äther ergab keine wesentliche Ausbeuteverbesserung.

Hexen-(5)-yl-harnstoff

Ansatz: 9 g (etwa 0,07 Mol) 1-Amino-hexen-(5)-hydrochlorid
6,5 g (0,08 Mol) KOON

Ausbeute: 8,7 g (61% in Bezug auf Hexen-(5)-säurenitril)
Fp. 92-93°C (aus H₂O)

C ₇ H ₁₄ N ₂ O (142,205)	Ber. C 59,12	H 9,70	N 19,70
	Gef. C 59,22	H 9,15	N 19,55

N-Nitroso-hexen-(5)-yl-harnstoff

Ansatz: 7,1 g (0,05 Mol) Hexen-(5)-yl-harnstoff in 50 ml
Eisessig

4,5 g (0,065 Mol) NaNO₂ in 10 ml H₂O

Ausbeute: 5,4 g (63%)
Fp. 61-62°C

6.1.6. N-Nitroso-hepten-(6)-yl-harnstoff

Katalytische Spaltung von Cyclohexanonperoxid (aus Cyclohexanon und H₂O₂) mit FeSO₄ und CuSO₄ führte zu Hexen-(5)-säure⁸³⁾. Hexen-(5)-säure wurde analog zu der von Nystrom und Brown beschriebenen Reduktion von Penten-(4)-säure mit LiAlH₄⁸⁴⁾ zu Hexen-(5)-ol reduziert. Durch Umsetzung mit KCN in Äthylen-glykol wurde Hepten-(6)-säurenitril erhalten, das analog zum C₆-Homologen zum Nitrosoharnstoff weiterverarbeitet wurde.

Hexen-(5)-ol

In einem 2l-Dreihalskolben (Tropftrichter, Rührer, Rückfluß-kühler, Trockenrohre) wurden nach Spülen mit Stickstoff 6,8 g (0,18 Mol) feinpulverisiertes LiAlH₄ in 250 ml Äther suspen-diirt. Nun wurde eine Lösung von 17 g (0,15 Mol) Hexen-(5)-säure in 200 ml Äther derart zugetropft, daß der Äther schwach siedete. Nach Zugabe der ätherischen Lösung (etwa eine Stunde) wurde unter stetem Rühren noch eine Stunde am Rückfluß gekocht, sodann wurde abgekühlt und das überschüssige LiAlH₄ mit 10 ml Essigester und 15 ml H₂O zerstört. Unter fortgesetzter Kühlung wurde bis zum Verschwinden des weißen Niederschlags mit 2n H₂SO₄ versetzt (350-400 ml). Die ätherische Phase wurde abge=

trennt und über K_2CO_3 getrocknet, der Äther weitgehend abdestilliert und das Rohprodukt an einer 15 cm Vigreux-Kolonne rektifiziert. Der Alkohol siedet bei $54-54,5^\circ C/3mm$.

Ausbeute: 13,5 g (90%)

n_D^{25} 1,4350 (Lit. n_D^{25} 1,4335⁸⁵)

1-Brom-hexen-(5)

Die Darstellung von 1-Brom-hexen-(5) erfolgte analog der des 1-Brom-buten-(3).

Ansatz: 18 g (0,182 Mol) Hexen-(5)-ol

5 ml Pyridin

20,8 g (0,075 Mol) PBr_3

Ausbeute: 20,3 g (69%)

Kp $43-45^\circ C/13 mm$ (Lit. $47-51^\circ C/16mm$ ⁸⁵)

n_D^{20} 1,4642 (Lit. n_D^{20} 1,4632)

Hepten-(6)-säurenitril

20 g (0,12 Mol) 1-Brom-hexen-(5), 10 g (0,15 Mol) KCN und 50 ml Äthylenglykol wurden zwei Stunden bei $95\pm 5^\circ C$ gerührt. Das hellbraune Reaktionsgemisch wurde mit 200 ml H_2O versetzt und mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge wurden mit H_2O gewaschen, nach dem Trocknen über $MgSO_4$ am Rotavapor eingengt und das penetrant riechende Rohprodukt fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 8,5 g (65%)

Kp. $71,5-72^\circ C/11 mm$ (Lit. $72-82^\circ C/15 mm$ ⁸⁶)

n_D^{19} 1,4345 (Lit. n_D^{20} 1,4446)

1-Amino-hepten-(6)

Die Darstellung von 1-Amino-hepten-(6) erfolgte analog der des 1-Amino-hexen-(5).

Ansatz: 15,2 g (0,14 Mol) Hepten-(6)-säurenitril

6,0 g (0,158 Mol) $LiAlH_4$

Ausbeute: 14,9 g 1-Amino-hepten-(6)-hydrochlorid (72%)

Hepten-(6)-yl-harnstoff

Ansatz: 14,9 g (0,10 Mol) 1-Amino-hepten-(6)-hydrochlorid

8,9 g (0,11 Mol) KOON

Ausbeute: 11,3 g (52% in Bezug auf Hepten-(6)-säurenitril)
Fp. 103-104°C (aus H₂O)

C ₈ H ₁₆ N ₂ O (156,23)	Ber. C 61,51	H 10,31	N 17,93
	Gef. C 61,60	H 9,98	N 18,00

N-Nitroso-hepten-(6)-yl-harnstoff

Ansatz: 6,24 g (0,040 Mol) Hepten-(6)-yl-harnstoff in 40 ml
Eisessig

3,5 g (0,050 Mol) NaNO₂ in 12 ml H₂O

Ausbeute: 5,4 g (73%)

Fp. 54-56°C (aus C₂H₅OH)

6.1.7. 2,2-Dimethyl-penten-(4)-al-tosylhydrazon

Aus einer gut gerührten Suspension von 6,6 g (0,06 Mol) 2,2-Dimethyl-penten-(4)-al⁸⁷⁾ und einer Lösung von 11,2 (0,06 Mol) Tosylhydrazin in 25 ml Wasser und 5 ml Eisessig entstand das Tosylhydrazon als zäher Brei, der beim Abkühlen kristallisierte (um ein kristallines Produkt zu erhalten, ist die Verwendung von gaschromatographisch reinem Aldehyd notwendig).

Ausbeute: 14,2 g (85% Rohprodukt)

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pentan ließ sich ein reines Produkt (farblose Blättchen) vom Fp. 39,5-40,5°C erhalten.

C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ S (280,4)	Ber. C 60,05	H 7,19	N 9,99
	Gef. C 60,03	H 7,10	N 10,20

6.1.8. 2,2-Dimethyl-penten-(4)-al-hydrazon

Diese Verbindung konnte analog Pivalaldehyd-hydrazon⁸⁸⁾ dargestellt werden.

Ein Gemisch von 11,5 g (0,1 Mol) 2,2-Dimethyl-penten-(4)-al in 100 ml Äthanol, 66 ml einer 92%igen Hydrazinhydratlösung und 60 ml Triäthylamin wurde eine halbe Stunde am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit 50 ml Eiswasser versetzt, mehrfach mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherauszüge über MgSO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden am Rotavapor weit-

gehend abdestilliert und der Rückstand über eine 10 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert. Das Präparat, das bei Aufbewahrung im Kühlschrank haltbar ist, zeigt im IR-Spektrum die NH_2 - ($3360, 3190 \text{ cm}^{-1}$) und $\text{C}=\text{N}$ -Banden (1608 cm^{-1}), aber keine Carbo=nylbande.

Ausbeute: 6,2 g (49%)

Kp. $73-74^\circ\text{C}/12 \text{ mm}$

n_D^{23} 1,4713

6.1.9. 1,1-Dijod-2,2-dimethyl-penten-(4)

Diese Verbindung konnte analog 1,1-Dijod-neopentan dargestellt werden.⁸⁸⁾

5,2 g (0,04 Mol) 2,2-Dimethyl-penten-(4)-al-hydrazon in 40 ml Äther und 16 ml Triäthylamin wurden unter Eiskühlung langsam mit einem Überschuß einer gesättigten ätherischen Jodlösung versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wurde das Reaktionsgemisch nacheinander mit 2n HCl, H_2O , NaHSO_3 -Lösung, H_2O und gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet.

Fraktionierte Destillation unter Stickstoff gab 7,3 g (52%) eines schwach gelben Oels.

Kp. $80-81^\circ\text{C}/0,3 \text{ mm}$

n_D^{22} 1,5934

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{J}_2$ (350,0)

Ber. C 24,02

H 3,46

J 72,52

Gef. C 25,56

H 3,82

J 70,28

Die Analyse ergab auch nach sorgfältiger fraktionierter Destillation zu hohe Werte für C und H. Auf Grund der Abweichung wird vermutet, daß das Präparat durch bei der Darstellung des Dijodids entstandenen dimeren Kohlenwasserstoff verunreinigt war. Für die Identität des Dijodids spricht jedoch das NMR- und IR-Spektrum.

NMR in CCl_4 :

Singulett 1,12 ppm (6 H); Dublett 2,25 ppm (2 H); Singulett 5,20 ppm (1 H); Multiplett 5,0-5,4 ppm (2 H); Multiplett 5,4-6,0 ppm (1 H).

IR als Film

λ_{max} : 3020, 2940, 2900, 2845, 1643, 1460, 1385, 1360, 1085, 996, 920, 893, 872 cm^{-1}

6.1.10. Hexen-(5)-on-tosylhydrazon

Eine Lösung von 18,6 g (0,1 Mol) Tosylhydrazin in 250 ml Methanol und 15 ml Eisessig wurde mit 9,8 g (0,1 Mol) Hexen-(5)-2-on in 20 ml Methanol versetzt. Nach einer Stunde wurde im Eisbad abgekühlt und das Tosylhydrazon mit Wasser ausgefällt. Das bei Zimmertemperatur unbeständige Präparat ist bei Aufbewahrung im Kühlschrank einige Wochen unzersetzt haltbar.

Ausbeute: 24 g (90%)

Fp. 98,5-99,0°C (aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$)

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (266,37)	Ber. C 58,61	H 6,81	N 10,51
	Gef. C 59,04	H 7,04	N 10,69

6.1.11. Hexen-(5)-2-on-hydrazon

Hexen-(5)-2-on-hydrazon wurde in der gleichen Weise wie 2,2-Dimethyl-penten-(4)-al-hydrazon dargestellt.

Ansatz: 9,8 g (0,1 Mol) Hexen-(5)-2-on

100 ml Aethanol

66 ml 92%ige Hydrazinhydratlösung

60 ml Triäthylamin

Ausbeute: 7 g (64%)

Kp. 114-114,5°C/11mm

n_D^{19} 1,4803

Das Produkt zeigt im IR-Spektrum die NH_2 -Banden (3329, 3190 cm^{-1}), aber keine Carbonylbande.

6.1.12. Citronellaltosylhydrazon

Eine Lösung von 18,6 g (0,1 Mol) p-Tosylhydrazin in 300 ml Aethanol und 15 ml Eisessig wurde mit 15,4 g (0,1 Mol) Citronellal in 20 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ versetzt. Das Reaktionsgemisch stand zwei Stunden bei Zimmertemperatur, wurde sodann auf 0°C abgekühlt und das Tosylhydrazon mit Eiswasser ausgefällt. Das bei

Zimmertemperatur unbeständige Tosylhydrazon ist im Kühlschrank einige Wochen unzersetzt haltbar.

Ausbeute: 25,6 g (78%)

Fp. 56,5–57,5°C (aus CH_3OH)

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (322,5)	Ber. C 63,41	H 8,14
	Gef. C 63,06	H 7,99

Natriumsalz des Citronellaltosylhydrazons

Citronellaltosylhydrazonnatrium konnte durch Umsatz äquimolarer Mengen Citronellaltosylhydrazon mit Natriummethylat (dargestellt aus Natrium und absolutem CH_3OH) erhalten werden. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor in Gegenwart von Benzol vollständig abgezogen.

IR Verschwinden der NH-Bande bei 3190 cm^{-1} zeigte vollständige Bildung des Salzes an.

Wasserdampfdestillation von Citronellaltosylhydrazon

6,4 g (0,020 Mol) Citronellaltosylhydrazon wurden mit 50 ml $2\text{ n H}_2\text{SO}_4$ versetzt und den Bedingungen einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Reaktionsprodukte wurden in Pentan aufgenommen und nach dem Trocknen über MgSO_4 gaschromatographisch untersucht. Das Produktverhältnis betrug jetzt 14% α - und 86% β -Citronellal, während das zur Tosylhydrazondarstellung eingesetzte Citronellal eine Zusammensetzung von 68% α - und 32% β -Citronellal aufwies.

6.1.13. Citronellalhydrazon

Auch zur Darstellung von Citronellalhydrazon konnte das Verfahren nach Barton, O'Brien und Sternhell⁸⁸⁾ angewendet werden.

Ansatz: 46,3 (0,3 Mol) Citronellal

380 ml Aethanol

200 ml 92%ige Hydrazinhydratlösung

190 ml Triäthylamin

Wegen der Instabilität des Citronellalhydrazons wurde unter milden Bedingungen am Rotavapor bei 1 mm und 25°C Badtemperatur

eingeeengt, bis sich zwei Phasen ausbildeten. Die untere Phase (Hydrazinhydrat) wurde abgetrennt. Restliches Hydrazinhydrat wurde am Rotavapor abgezogen, bis ein klares gelbes Öl zurückblieb. Fraktionierte Destillation gab farbloses Citronellaldehydhydrat.

Ausbeute: 20 g (40%)

Kp. 76–81°C/0,05 mm (Lit. Kp. 90–95°C/1 mm⁹⁵)
 n_D^{21} 1,4818 (Lit. n_D^{25} 1,482)

6.1.14. Citronellalazin

Citronellalazin fiel bei der Darstellung von Citronellaldehydhydrat als höhersiedende Fraktion an.

Kp. 162–163°C/1,0 mm (Lit. Kp. 160–162°C/1 mm⁹⁵)
 n_D^{21} 1,4845 (Lit. n_D^{25} 1,483)

6.2. Vergleichssubstanzen

Allgemeine Methode zur Darstellung von Cyclopropanen aus Olefinen und Diazomethan:

8,6 g (0,08 Mol) N-Nitroso-methyl-harnstoff wurden unter Eiskühlung anteilsweise in ein heftig geschütteltes Gemisch von 100 ml Äther oder Pentan und 20 ml 40%iger Kalilauge eingetragen. Die Diazomethanlösung wurde abgegossen und 1/2 Stunde über KOH getrocknet. Inzwischen wurde ein kleiner Weithals-erlenmeyerkolben mit 0,1 Mol Olefin und 0,5 g CuCl beschickt. Nach Abkühlen auf 0°C wurde die Diazolösung unter ständigem Umschütteln zu dem Olefin getropft. Nach vorsichtigem Abdestillieren des Lösungsmittels und überschüssigen Olefins wurde eine angereicherte Cyclopropanfraktion erhalten. Der reine Kohlenwasserstoff konnte durch präparative Gaschromatographie abgetrennt werden.

6.2.1. Buten-(1)

Durch Dehydrohalogenierung von n-Butylbromid mit Natrium.

6.2.2. Propen

Durch Dehydratisierung von Isopropanol mit H₂SO₄

- 6.2.3. Pentadien-(1,3)⁹⁷⁾ Durch säurekatalysierte Dehydratisierung von Penten-(4)-ol
- 6.2.4. Pentadien-(1,4)⁹⁷⁾ Durch Dehydrohalogenierung von 1,5-Dibrom-pentan mit Kalium-t-butylat in Triglyme
- 6.2.5. Vinyl-cyclopropan⁹⁸⁾ Aus Cyclopropyl-methyl-keton-tosylhydrazon⁹⁰⁾ mit NaNH_2
- 6.2.6. cis- und trans-Hexadien-(1,4)⁸⁷⁾
Aus Hexen-(5)-2-on-tosylhydrazon mit NaOCH_3 (3.5.)
- 6.2.7. Hexadien-(1,5) Durch Umsetzung von Allylbromid mit Magnesium⁹¹⁾
- 6.2.8. Bicyclo(3.1.0)hexan⁹⁹⁾ Aus Cyclopenten und Diazomethan
- 6.2.9. 4,5-Cyclopentano-1-pyrazolin
Durch Anlagerung von Diazomethan an Cyclopenten⁴⁹⁾
- 6.2.10. Propyl-cyclopropan¹⁰⁰⁾ Aus Penten-(1) und Diazomethan.
- 6.2.11. Bicyclo(4.1.0)heptan¹⁰¹⁾
Aus Cyclohexen und Diazomethan
- 6.2.12. n-Butyl-cyclopropan¹⁰²⁾
Aus Hexen-(1) und Diazomethan
- 6.2.13. 1,1-Dimethyl-cyclopentan

Aus Tetrahydrofuran wurde mit HBr 1,4-Dibrom-butan erhalten⁸²⁾. Malonestersynthese führte zu Cyclopentan-dicarbonsäure-diäthylester. Durch Reduktion mit LiAlH_4 und anschließende Umsetzung mit p-Toluolsulfochlorid entstand über 1,1-Bishydroxymethyl-cyclopentan 1,1-Bishydroxymethyl-cyclopentan-ditosylat⁵⁵⁾. Das Ditosylat konnte mit LiAlH_4 zu 1,1-Dimethyl-cyclopentan reduziert werden (vgl. Reduktion von 1-Menthyl-tosylat⁹³⁾).

8,4 g (0,020 Mol) 1,1-Bishydroxymethyl-cyclopentan-ditosylat wurde portionsweise zu einer Suspension von 1,14 g (0,030 Mol) LiAlH_4 und 50 ml Äther in einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler mit Trockenrohr gegeben.

Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei leichtem Sieden gerührt. Während dieser Zeit fiel ein granulierter weißer Niederschlag aus. Der Metallkomplex wurde durch vorsichtige Zugabe von feuchtem Äther, H_2O und 6n HCl bis zur Lösung der flockigen Aluminiumsalze zersetzt. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit 20 ml Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge über $MgSO_4$ getrocknet und über eine Kolonne vorsichtig eingeeengt. 1,1-Dimethyl-cyclopentan wurde gaschromatographisch isoliert (s. 6.6.4.4.). Das IR-Spektrum dieses Präparates stimmte mit dem in der Literatur⁵⁶⁾ angegebenen überein.

6.2.14. 2,6-Dimethyl-octen-2

Aus Citronellal durch Wolff-Kishner Reduktion (Verfahren nach Huang-Minlon⁹⁴⁾).

7,7 g (0,050 Mol) Citronellal wurden mit 140 ml Diäthylenglykol, 0,20 Mol Dinatrium-diäthylenglykolat (dargestellt durch Lösen von 4,6 g Natrium in Diäthylenglykol) und 10 ml 92%iger Hydrazinhydratlösung zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Danach wurde das Reaktionsgefäß mit einem absteigenden Kühler versehen und ein Gemisch von Wasser, Hydrazin und Reaktionsprodukt innerhalb von einer Stunde langsam abdestilliert, wobei die Temperatur im Reaktionsgefäß von 165°C auf 197°C anstieg. Das Destillat wurde mit Wasser und Pentan ausgeschüttelt, die Pentanphase über $MgSO_4$ getrocknet und über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert.

Ausbeute: 4,9 g (70%)

Kp. 93°C/70mm (Lit. Kp. 82,3°C/50mm⁹⁵⁾)
 n_D^{20} 1,4300 (Lit. n_D^{25} 1,4275)

6.2.15. 2,2-Dimethyl-penten-(4)

Aus 2,2-Dimethyl-penten-(4)-al durch Wolff-Kishner Reduktion (vgl. 6.2.14.)

6.2.16. 1-Methyl-1-propyl-cyclopropan und 1,1-Dimethyl-2-äthyl-cyclopropan

Aus 2,2-Dimethyl-pentanal-tosylhydrazon mit $NaOCH_3$ ⁵⁴⁾

6.3. Ausführung der Umsetzungen

6.3.1. Bildung von Carbenen durch Zersetzung der Diazo- verbindungen

6.3.1.1. Darstellung der Diazoverbindungen

1-Diazo-hexen-(5)

In 1,2-Dimethoxyäthan ließ sich 1-Diazo-hexen-(5) aus N-Nitroso-hexen-(5)-yl-harnstoff durch Zugabe von 40%iger KOH bei 0°C darstellen. Die bei dieser Temperatur instabile Diazo-verbindung (Bildung von 4,5-Cyclopentano-1-pyrazolin) wurde sofort umgesetzt.

In Diäthyläther ist 1-Diazo-hexen-(5) zu kurzlebig, so daß diese Methode nicht angewendet werden konnte. Die Diazoverbindung wurde daher bei 0°C erzeugt und sofort in eine auf -78°C gekühlte Vorlage abdestilliert.

Apparatur: 250 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Kapillare mit Stickstoffzuleitung. Der Kolben war über eine kurze Ätherbrücke mit der Vorlage verbunden.

Aus 2,3 g (0,1 Mol) Natrium und 40 ml Diäthylenglykol wurde Diäthylenglykolnatrium dargestellt. Das Gemisch wurde auf 0°C abgekühlt und unter starkem Rühren eine Lösung von 1,7g (0,010 Mol) N-Nitroso-hexen-(5)-yl-harnstoff in 10 ml Äther im Vakuum (6 mm) rasch zugetropft. Die Diazoverbindung destillierte mit dem Lösungsmittel über. Durch Zugabe von weiteren 20 ml Äther wurde restliche Diazoverbindung übergetrieben. Die Lösung wurde sofort den verschiedenen Zersetzungsreaktionen unterworfen.

Die Umsetzungen in Methylcyclohexan wurden in der gleichen Weise durchgeführt, mit dem Unterschied, daß die Nitroso-verbindung als Lösung in Diäthylenglykol zugetropft wurde. Das Methylcyclohexan wurde gleichzeitig zugegeben.

1-Diazo-hepten-(6)

1-Diazo-hepten-(6) ließ sich wie 1-Diazo-hexen-(5) in 1,2-Dimethoxyäthan durch Umsetzung von N-Nitroso-hepten-(6)-

yl-harnstoff mit 40%iger KOH darstellen (Ausbeute: bis 65%). In Diäthyläther konnte die Diazoverbindung nicht erhalten werden; bei der Darstellung in ätherischer Lösung mit wäßriger KOH trat zu rasch Protonisierung ein, während Anwendung der Destillationsmethode nur zu unbefriedigenden Ausbeuten führte.

6.3.1.2. Zersetzung der Diazoverbindungen

Photolytische Zersetzungen

Wegen der Instabilität von 1-Diazo-hexen-(5) und 1-Diazo-hepten-(6) war es erforderlich, die Photolyse bei tiefen Temperaturen (-78°C bis -10°C) durchzuführen. Hierzu wurde das Reaktionsgefäß in einem Dewar auf der entsprechenden Temperatur gehalten und von außen mit einem Quarzbrenner bestrahlt. Als Lampe wurde ein Hochdruckquecksilberbrenner von etwa 350 Watt (Original Hanau) verwendet.

Katalytische Zersetzungen

Die katalytischen Zersetzungen erfolgten entweder durch Aufgießen der Diazolösung auf den Katalysator oder durch Zugabe des Katalysators zur Diazolösung. Als Katalysatoren dienten Cu, CuCl, AgJ, MnCO_3 , NiCO_3 , Sb_2O_5 und NaHSO_4 .

Darstellung des Kupferkatalysators⁸⁹⁾

Durch vorsichtige Zugabe von Zinkpulver wurde Kupfer aus einer warmen, gesättigten CuSO_4 -Lösung ausgefällt. Das amorph anfallende Kupfer wurde abfiltriert, gründlich mit Aceton gewaschen und getrocknet.

Zersetzung der Diazoverbindungen "in situ"

Apparatur:

Die Zersetzungen wurden je nach Ansatz in einem 100 ml- oder 250 ml-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Rückflußkühler versehen war, vorgenommen. Die Apparatur stand in Verbindung mit einem Azotometer, um den Verlauf der Reaktion an der Stickstoffentwicklung verfolgen zu können.

Katalytische Zersetzungen

Das Reaktionsgefäß wurde mit 2,0 g Cu-Katalysator und einer Lösung von 0,020 Mol des N-Nitroso-alkenyl-harnstoffs in 25 ml Äther beschickt. Unter Eiskühlung wurde langsam 10 ml 40%iger Kalilauge zu dem heftig turbinierten Reaktionsgemisch getropft. Nach vollständigem Ablauf der Reaktion wurde die ätherische Phase abgetrennt und nach Trocknen über KOH aufgearbeitet.

Alkalisch-thermische Spaltung der N-Nitroso-alkenyl-harnstoffe

Der N-Nitroso-alkenyl-harnstoff (0,020 Mol) wurde in 30ml trockenem Diäthylenglykol-dimethyläther (Diglyme) gelöst und unter Rühren in eine Suspension von 3,2 g (0,060 Mol) NaOCH_3 in 50 ml Diglyme eingetropft. Die Temperatur wurde zwischen 160°C und 180°C gehalten. Da der aus NaOCH_3 entstandene Methanol zur Vermeidung von protonenkatalysierten Reaktionen sofort aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden muß, wurde Methanol zusammen mit den Reaktionsprodukten über eine kleine Ätherbrücke und einen Schlangenkühler in eine mit Methanol/Trockeneis gekühlte Vorlage abdestilliert. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde solange weiterdestilliert, bis das Lösungsmittel selbst überdestillierte. Um schließlich noch zurückgehaltene Reaktionsprodukte überzutreiben, wurde in den Sumpf Pentan eingetropft. Dieses spülte die letzten Reste der Zersetzungsprodukte aus der Ätherbrücke und dem Schlangenkühler in die Vorlage. Das Destillat wurde zur Entfernung von Methanol und Diglyme zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, die Pentanphase über MgSO_4 getrocknet und gaschromatographisch untersucht.

Alkalisch-thermische Spaltung der Tosylhydrazone

Diese Zersetzungen wurden in der gleichen Weise durchgeführt wie die alkalisch-thermische Spaltung der N-Nitroso-alkenylharnstoffe. Im allgemeinen wurden 0,020 Mol Tosylhydrazon eingesetzt. Die Gesamtausbeute an Kohlenwasserstoffen betrug 70-90% bei den Zersetzungen der Tosylhydrazone von 2,2-Dimethyl-penten-(4)-al und Hexen-(5)-2-on, dagegen nur 17-20% beim Citronellaltosylhydrazon.

Bei den katalytischen Zersetzungen wurden dem Reaktionsgemisch jeweils 2,0 g Kupferkatalysator zugefügt.

Zersetzung von Tosylhydrazonen in Äthylenglykol

Zur Identifizierung der bei carbenoiden Reaktionen durch kationische Konkurrenzreaktionen entstandenen Olefine wurden die Tosylhydrazone mit Natriumglykolat in Äthylenglykol umgesetzt. Die experimentellen Bedingungen waren im übrigen die gleichen wie bei der alkalisch-thermischen Spaltung der Tosylhydrazone.

Darstellung der Diazoverbindungen durch Oxydation der Hydrazone und katalytische Zersetzung "in situ"

0,020 Mol Hydrazon in 30 ml Diglyme wurden unter den üblichen Reaktionsbedingungen in ein kräftig gerührtes Gemisch von 13 g (0,060 Mol) trockenem HgO , 0,5 g NaOCH_3 , 2,0 g Kupferkatalysator und 50 ml siedendem Diglyme eingetropft. Unter starkem Schäumen setzte die Reaktion sofort ein. Die Stickstoffentwicklung entsprach einer Umsetzung von 60-90%.

Zersetzung von Citronellaltosylhydrazon

Die Zersetzungen von Citronellaltosylhydrazon wurden sowohl in siedendem Diglyme bei 165-170°C unter Atmosphärendruck als auch in Triglyme (Triäthylenglykol-dimethyläther) im Vakuum bei 100-110°C durchgeführt. Die Gesamtausbeute an Kohlenwasserstoffen betrug 17-20%.

Bei 165-170°C:

Da die Siedepunkte der Reaktionsprodukte sich von dem des Lösungsmittels kaum unterscheiden, wurde die Umsetzung wie üblich durchgeführt und das Destillat in das erkaltete Reaktionsgemisch zurückgegeben. Sodann wurde mit Wasser versetzt und mit Pentan sorgfältig ausgeschüttelt. Die getrockneten Pentanauszüge wurden über eine Kolonne konzentriert und gaschromatographisch untersucht.

Bei 100-110°C:

In einen 100 ml-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Kapillare, Destillationsbrücke) wurden zu

3,2 g (0,060 Mol) NaOCH_3 in 30 ml Triglyme bei $100-110^\circ\text{C}$ (Innentemperatur eine Lösung von 6,4 g (0,020 Mol) Citronellaltosylhydrazon in 10 ml Diglyme zugetropft. Die Reaktion wurde im Vakuum (55-60 mm) durchgeführt, so daß die Reaktionsprodukte zusammen mit Diglyme überdestillierten. Aufgearbeitet wurde wie üblich.

Thermische Zersetzung von Citronellaltosylhydrazon

6,4 g (0,020 Mol) Citronellaltosylhydrazon in Diglyme wurden wie oben in siedendes Diglyme eingetropft. Die Stickstoffentwicklung entsprach nur etwa 50% der theoretisch zu erwartenden Gasmenge. Nach dem Aufarbeiten hinterblieb ein dunkles Öl, das hauptsächlich aus nicht identifizierten sehr hochsiedenden Produkten bestand, 2,6-Dimethyl-octadien-(2,7) und Caran wurden nur in Spuren gefunden.

Zersetzung von Citronellaltosylhydrazonnatrium

3,4 g (0,010 Mol) Citronellaltosylhydrazonnatrium aus 0,54 g (0,010 Mol) NaOCH_3 und 3,2 g (0,010 Mol) Citronellaltosylhydrazon wurden durch vorsichtiges Aufheizen zersetzt. Aufgearbeitet wurde wie üblich.

Zersetzung von Citronellalhydrazon

Citronellalhydrazon wurde bei $165-170^\circ\text{C}$, $100-110^\circ\text{C}$, 25°C und 0°C nach der allgemeinen Methode (6.3.1.2.) mit HgO oxydiert und die entstehende Diazoverbindung "in situ" zersetzt. Die Reaktionen bei $165-170^\circ\text{C}$ und $100-110^\circ\text{C}$ wurden analog den Citronellaltosylhydrazonzersetzungen durchgeführt. Bei 25°C und 0°C wurde Diäthyläther als Lösungsmittel verwendet. Während die Reaktionen bei höheren Temperaturen spontan verliefen, war bei 25°C und 0°C eine Reaktionszeit von etwa zwei Stunden erforderlich. Die Gesamtausbeute an Kohlenwasserstoffen betrug 30-35%, bei direkt nach der Darstellung eingesetztem Citronellalhydrazon.

Versuch zur Zersetzung von Citronellalazin

6,0 g (0,020 Mol) Citronellalazin wurden zu einem Gemisch von HgO , NaOCH_3 und Kupferkatalysator in siedendem Diglyme getropft. Hierbei konnte auch nach einigen Stunden keine Stickstoffentwicklung beobachtet werden.

6.3.2. Bildung der Carbene durch α -Eliminierung

6.3.2.1. Aus Methylenchlorid und Lithiumalkenylen

Darstellung der Lithiumalkyle³³⁾

Die Lithiumalkyle wurden durch Umsatz äquimolarer Mengen Alkylbromid und Lithium dargestellt. Alle Reaktionen mit Lithiumalkylen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Als Reaktionsgefäß diente ein mit Tropftrichter mit Druckausgleich und Rührer versehener Dreihalskolben.

Das in Paraffinöl abgewogene Lithium wurde feingehämmert und sofort im Stickstoffstrom über dem Reaktionsgefäß zerkleinert, so daß die Lithiumschnitzel durch einen Pulvertrichter direkt in den mit Äther beschickten Kolben fallen konnten. Die Reaktion wurde durch einige Tropfen Methyljodid eingeleitet, sodann wurde rasch auf etwa -30°C abgekühlt und die ätherische Lösung des Bromids unter stetem Rühren in 30–60 Minuten zuge tropft, wobei das Reaktionsgemisch auf -20°C bis -40°C gehalten wurde. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde noch zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Der Gehalt an lithiumorganischer Verbindung wurde nach der Hydrolyse eines aliquoten Teiles der Lösung durch Titration mit $n/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$ gegen Phenolphthalein bestimmt.

Umsetzung mit Methylenchlorid

Da sich die Anwesenheit von überschüssigem Lithium auf den Verlauf der Reaktion nicht störend auswirkt³³⁾, wurde die ätherische Methylenchloridlösung (etwa 30% Überschuß) bei -35°C bzw. -78°C unter Rühren zu dem Gemisch von Alkenyllithium und Lithium zugetropft; wobei zu berücksichtigen ist, daß ein Molekül Methylenchlorid mit zwei Molekülen Alkenyllithium reagiert. Der Reaktionsablauf konnte an der Wärmeentwicklung und dem ausfallenden LiCl verfolgt werden.

Aufarbeiten des Reaktionsgemisches

Durch vorsichtiges Eintropfen von Wasser wurde überschüssiges Lithium zersetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Je nach den Siedepunkten der zu erwartenden Reaktionsprodukte wurden die flüchtigen

Anteile des Reaktionsgemisches mit oder ohne Treibmittel abdestilliert und nach anschließender fraktionierter Destillation gaschromatographisch untersucht. In einigen Fällen mußte jedoch wegen der geringen Siedepunktsdifferenz zwischen Lösungsmittel und Reaktionsprodukten auf Fraktionierung verzichtet werden.

6.3.2.2. Aus geminalen Dijodiden und Methyllithium⁶⁸⁾

In einem 100 ml Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Rückflußkühler) wurden unter Stickstoff zu einer siedenden Lösung von Methyllithium (aus 0,62 g (0,088 Mol) Lithium und 5,7 g (0,040 Mol) Methyljodid in 30 ml Äther) 0,020 Mol Dijodid in 100 ml Äther zugetropft. Nach beendeter Reaktion wurde überschüssiges Methyllithium unter Eiskühlung vorsichtig mit Wasser zersetzt. Die ätherische Phase wurde mit H_2O , 2n HCl, H_2O gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und gaschromatographisch untersucht.

6.4. Hydrierung

Die Hydrierungen wurden in einer Mikrohydrierungsapparatur bei Normaldruck mit Adamskatalysator durchgeführt. Als Lösungsmittel diente im allgemeinen Pentan. Je nach Siedepunkt der Substanzen wurde bei Zimmertemperatur oder unter Kühlung mit Eiswasser gearbeitet. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wurden die Substanzgemische entweder direkt oder nach Anreicherung der Reaktionsprodukte durch Abdestillieren des Lösungsmittels gaschromatographisch untersucht.

6.5. Gaschromatographie

6.5.1. Gaschromatographische Apparatur

Die gaschromatographischen Analysen wurden an den beiden Geräten "Beckman Gaschromatograph GC 2" und "Perkin Elmer Fraktometer F 6" durchgeführt. Als Detektoren dienten eine Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle (Differentialdetektor) unter Verwendung von Wasserstoff als Trägergas und ein Flammenionisationsdetektor (FID) mit Helium als Trägergas.

Folgende Säulen wurden benutzt:

Gepackte Säulen

Kurzbezeichnung	O ^{a)}	A ^{a)}	TGL ^{a)}	W 2 ^{b)}
Gew. % stationäre Phase	15% Silikonfett DC	15% Di-n-decylphthalat	15% Tetraglyme	
Trägermaterial	Celite 545	Chromosorb R	Chromosorb W	Sterchamol
Körnung	60/100	60/80	60/80	60/80
Länge	2 m	2 m	6 m	6 m
Säulendurchmesser: außen	6,35 mm	6,35 mm	6,35 mm	6,35 mm
innen	4,65 mm	4,65 mm	4,65 mm	4,65 mm

Golaysäulen

Kurzbezeichnung	1 G 3 ^{a)}	3 G 2 ^{a)}	1 G 27 ^{a)}
stationäre Phase	Polypropylen glykol	Squalan	Polyphenyläther
Länge	50 m	50 m	50 m
Säulendurchmesser	0,25 mm	0,50 mm	0,25 mm

a) Perkin Elmer Fraktometer F6

b) Beckman GC 2

Die TGL-Säule erwies sich als besonders geeignet für die Trennung isomerer Kohlenwasserstoffe. In einigen Fällen mußten zu Auftrennung Temperaturen unter 40°C, der niedrigsten Arbeitstemperatur der Geräte, gewählt werden. Um konstante

Säulentemperaturen zu gewährleisten, wurde die TGL-Säule mit einem Kühlmantel versehen. Bei Anwendung dieser Säule in Verbindung mit einem Thermostaten konnten auch bei tieferer Temperatur reproduzierbare Chromatogramme erhalten werden.

6.5.2. Auswertung⁹⁶⁾

Die Identifizierung der Banden erfolgte durch Vergleich mit authentischen Substanzen. Vergleich der Retentionszeiten auf verschiedenen Säulen erlaubte eine eindeutige Zuordnung der Peaks. Zum Teil wurden Mischungen der Analysesubstanzen mit Vergleichssubstanzen hergestellt. In Zweifelsfällen wurden die IR-Spektren der abgetrennten Substanzen verglichen.

Zur quantitativen Auswertung kann bei chemisch ähnlichen Verbindungen (z.B. isomeren Kohlenwasserstoffen) mit ausreichender Genauigkeit gleiche Wärmeleitfähigkeit angenommen werden. Damit kann zu Ermittlung des Produktverhältnisses Proportionalität der Bandenflächen zu den Gewichtsprozenten der Isomeren vorausgesetzt werden. Die Bandenflächen wurden nach der vereinfachten Methode durch Bildung des Produktes aus Bandenhöhe und Halbwertsbreite bestimmt. Die Endauswertung wurde nach der 100%-Methode ausgeführt:

$$\text{Stoff i (Gew\%)} = \frac{(h \cdot b_{1/2})_i \cdot 100}{\text{Summe aller } (h \cdot b_{1/2})}$$

Die $(h \cdot b_{1/2})$ -Methode gilt bei idealer Form der Peaks (Gaußflächen) als die Näherungsmethode mit dem kleinstmöglichen systematischen ($\pm 1-2\%$) und dem größten Zufallsfehler. Bei kleinen Meßwerten ist eine größere zufällige Abweichung anzunehmen, da die Ausmessung der Breite in halber Höhe mit größeren Fehlern behaftet ist.

Zur Bestimmung der absoluten Ausbeute einer Reaktion fand die Methode des inneren Standards Anwendung. Hierbei wurde der Analysenprobe eine genau bekannte Menge einer geeigneten reinen Substanz zugesetzt. Diese Methode erwies sich besonders bei Ansätzen mit geringen Substanzmengen als vorteilhaft, da nach Zusatz des inneren Standards zum Reaktionsgemisch eventuelle Substanzverluste beim Aufarbeiten nicht zur Verfälschung

der absoluten Ausbeute führen konnten. Bei größeren Ansätzen konnte die Ausbeute auch durch Auswägen der Reaktionsprodukte ermittelt werden.

6.5.3. Retentionszeiten und Arbeitsbedingungen

t = Retentionszeit (min)

t_r = relative Retentionszeit

6.5.3.1. System: Allylcarben

Retentionszeiten:

Säule	W 2	
Substanz	t	t_r ^{a)}
Propen	2,90	0,70
Buten-(1)	4,12	1,00
Butadien	7,66	1,86

a) $t_r = 1$ für Buten-(1)

Arbeitsbedingungen:

Säule	W 2
Säulentemperatur (°C)	23
Eingangsdruck (psi)	12
Durchfluß (ml/min)	20

6.5.3.2. System: Buten-(3)-yl-carben

Retentionszeiten:

Säule	TGL					
Substanz	t	t_r ^{a)}	t	t_r ^{a)}	t	t_r ^{a)}
Pentan	7,95	1,00	2,92	1,00	7,60	1,00
Penten-(1)	9,77	1,23				
Pentadien-(1,4)	12,70	1,60				
Vinylcyclopropan	24,35	3,06				
Cyclopentan	17,05	2,14	6,70	2,29	11,88	1,56

a) $t_r = 1$ für Pentan

Arbeitsbedingungen

Säule	TGL	A ^{a)}	3G2
Säulentemperatur (°C)	27	27	27
Eingangsdruck (atm)	1,75	1,00	0,50
Durchfluß (ml/min)	75	72	
Strömungsteilung			1/100

a) 4m

6.5.3.3. System: Penten-(4)-yl-carben und Methyl-buten-(3)-yl-carben

Retentionszeiten

Säule	TGL		A		1G3	
Substanz	t	t _r ^{a)}	t	t _r ^{a)}	t	t _r ^{a)}
Hexan	5,80	1,00	6,91	1,00	3,56	1,00
Hexen-(1)	7,28	1,26	6,91	1,00	3,57	1,00
Hexadien-(1,5)	8,80	1,52	6,91	1,00	3,61	1,01
trans-Hexadien-(1,4)	10,22	1,76	8,18	1,18	3,79	1,06
cis-Hexadien-(1,4)	11,05	1,91	8,72	1,26	3,88	1,09
Bicyclo (3.1.0) hexan	16,00	2,76	15,78	2,28	4,88	1,37
Propyl-cyclopropan	8,53	1,47	8,63	1,25		
Methyl-cyclopentan	8,81	1,52				

a) t_r = 1 für Hexan

Arbeitsbedingungen

Säule	TGL	A ^{a)}	1G3
Säulentemperatur (°C)	50	50	40
Eingangsdruck (atm)	1,5	1,4	1,5
Durchfluß (ml/min)	129	116	
Strömungsteilung			1/200

a) 4m

4,5-Cyclopentano-1-pyrazolin

Dieses Produkt hat auf der 1 mO-Säule bei 130°C (Eingangsdruck: 1,0 atm, Durchfluß: 75 ml/min) eine Retentionszeit von 5,2 Minuten.

6.5.3.4. System: Hexen-(5)-yl-carben

Retentionszeiten

Säule	TGL		A		3G2		O	
Substanz	t	t _r ^{a)}	t	t _r ^{a)}	t	t _r ^{a)}	t	t _r ^{a)}
Heptan	6,30	1,00	4,45	1,00	8,25	1,00	9,08	1,00
Hepten-(1)	7,75	1,23						
Heptadien-(1,6)	9,00	1,43						
trans-Heptadien-(1,5)	9,7	1,5						
cis-Heptadien-(1,5)	10,8	1,7						
Butylcyclopropan	8,94	1,42	5,55	1,25	9,05	1,10	10,45	1,15
Bicyclo(4.1.0)heptan	18,95	3,01	11,30	2,54	16,25	1,97	17,80	1,96

a) $t_r = 1$ für Heptan

Arbeitsbedingungen

Säule	TGL	A	3G2	O ^{a)}
Säulentemperatur (°C)	70	80	50	80
Eingangsdruck (atm)	2	1,75	1,00	2,00
Durchfluß (ml/min)	170	123		53
Strömungsteilung			1/100	

a) 4m

6.5.3.5. System: 2,6-Dimethyl-hepten-(5)-yl-carben

Retentionszeiten

Säule	1G3		0	1G27
Substanz	t	t _r ^{a)}	t	t
2,6-Dimethyloctan	5,43	1,00		
2,6-Dimethyl-octa= dien-(2,7)	6,15	1,13	11,38	
2,6-Dimethyl- octen-(2)	6,38	1,17		
Caran	7,22	1,33	15,60	
α-Citronellal				7,80
β-Citronellal				8,70

a) t_r = 1 für 2,6-Dimethyl-octan

Arbeitsbedingungen

Säule	1G3	0 ^{a)}	1G27
Säulentemperatur (°C)	100	120	160
Eingangsdruck (atm)	1,5	2,5	1,5
Durchfluß (ml/min)		43	
Strömungsteilung	1/200		1/200

a) 6m

6.5.3.6. System: 2-(2-Methyl-penten-(4)-yl)-carben

Retentionszeiten

Säule	TGL		1G3
Substanz	t	t _r ^{a)}	
2,2-Dimethyl- pentan	8,85	0,54	
2,2-Dimethyl-2- äthyl-cyclopropan	11,95	0,73	7,80
1-Methyl-1-propyl- cyclopropan	16,45	1,00	8,14
1-Methyl-1-allyl- cyclopropan	19,70	1,20	
2,2-Dimethyl-2- vinyl-cyclopropan	22,0	1,34	
1,1-Dimethyl- cyclopentan	16,45	1,00	8,30

a) t_r = 1 für 1-Methyl-1-propyl-cyclopropan

Arbeitsbedingungen

Säule	TGL	1G3
Säulentemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	40	40
Eingangsdruck (atm)	2,0	0,8
Durchfluß (ml/min)	200	
Strömungsteilung		1/100

6.5.4. Präparative Gaschromatographie

Die Abtrennung von Reaktionsprodukten wurde auf einem präparativen Gaschromatographen der Firma Wilkens (Aerograph Modell A 90 P 3) und einem größeren im hiesigen Institut erstellten Gerät durchgeführt. Als Trägergas diente Helium. In einem Fall wurde der "Beckman Gaschromatograph GC 2" mit Wasserstoff als Trägergas verwendet.

6.5.4.1. Abtrennung von Bicyclo(3.1.0)hexan

Da keine präparative Säule mit ausreichender Trennleistung zur Verfügung stand, wurde diese Substanz auf der analytischen W 2-Säule abgetrennt (Säulentemperatur: 40°C ; Eingangsdruck: 14,5 psi; Durchfluß: 20 ml/min).

Das IR-Spektrum dieses Präparates ist identisch mit dem der Modells substanz (s. 6.2.8.)

6.5.4.2. Abtrennung vom 2,6-Dimethyl-octadien-(2,7) und Caran

Diese Kohlenwasserstoffe konnten gut auf dem größeren präparativen Gaschromatographen abgetrennt werden (Säule: 20% Silikonfett 550 auf Sterchamol mit einer Körnung von 60/80, 3 cm Durchmesser, 4 m Länge; Säulentemperatur: 130°C ; Eingangsdruck: 0,5 atm; Durchfluß: 2000 ml/min; Temperatur des Einspritzblocks: 140°C).

Da Caran aus dem Gemisch der Reaktionsprodukte nicht vollständig olefinfrei abgetrennt werden konnte (IR-Bande bei 1640 cm^{-1}), war es erforderlich, 2,6-Dimethyl-octadien-(2,7) durch Ozonolyse zu entfernen. Hierzu wurden 2,8 g (0,020 Mol) der Reak=

tionsprodukte in Pentan gelöst und bei -78°C der Ozonolyse unterworfen. Das Ende der Ozonaufnahme zeigte sich durch deutliche Blaufärbung des Reaktionsgemisches an. Die in Pentan unlöslichen Ozonide konnten durch rasches Absaugen über eine Nutsche abgetrennt werden. Die Pentanlösung wurde mit gesättigter NaHSO_3 -Lösung und Wasser ausgeschüttelt und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde Caran gaschromatographisch abgetrennt. Das IR-Spektrum dieses Präparates war identisch mit dem der authentischen Substanz.

6.5.4.3. Abtrennung von 1-Methyl-1-allyl-cyclopropan und 1,1-Dimethyl-2-vinyl-cyclopropan

Die Folgeprodukte des 2-(2-Methyl-penten-(4)-yl)-carbans zeigten auf den zur Verfügung stehenden präparativen Säulen nur wenig verschiedene Retentionszeiten (1,1-Dimethyl-2-vinyl-cyclopropan als Schulter). Durch mehrfaches Schneiden der Peaks wurden angereicherte Fraktionen erhalten, aus denen 1-Methyl-1-allyl-cyclopropan sauber abgetrennt werden konnte. 1,1-Dimethyl-2-vinyl-cyclopropan konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Die maximale Anreicherung betrug 20% 1,1-Dimethyl-2-vinyl-cyclopropan und 80% 1-Methyl-1-allyl-cyclopropan.

(Wilkens Aerograph; Säule: 30% Silikonfett auf Chromosorb P mit einer Körnung von 60/80; 9 mm Durchmesser; 5 m Länge; Säulentemperatur: 30°C ; Durchfluß: 200 ml/min)

1-Methyl-1-allyl-cyclopropan

C_7H_{12} (96,1)	Ber. C 87,42	H 12,58
	Gef. C 87,40	H 12,59

NMR in CCl_4 :

Multiplett 0,2 ppm (4H); Singulett 1,01 ppm (3H); Dublett 1,96 ppm (2H); Multiplett 5,0 ppm (2H); Multiplett 5,5-6,0 ppm (1H).

1,1-Dimethyl-2-vinyl-cyclopropan

NMR in CCl_4 (20% 1,1-Dimethyl-2-vinyl-cyclopropan, 80% 1-Methyl-1-allyl-cyclopropan)

Singulett 1,04 ppm; Singulett 1,08 ppm

6.5.4.4. Abtrennung von 1,1-Dimethyl-cyclopentan (s. 6.2.13.)

1,1-Dimethyl-cyclopentan wurde auf dem Wilkens Aerograph abgetrennt (Säule: 30% Silikonfett auf Chromosorb P mit einer Körnung von 60/80; 9 mm Durchmesser; 5 m Länge; Säulentemperatur: 40°C; Durchfluß: 200 ml/min)

7. Literaturverzeichnis

- 1) a) W.Kirmse "Carbene Chemistry" Academic Press
New York-London 1964
- b) J.Hine "Divalent Carbon" Roland Press
New York 1964
- 2) G.Herzberg Proc.Roy.Soc.Ser.A 262 291 (1961)
- 3) V.Franzen Chem.Ber. 95 1964 (1962)
- 4) G.L.Closs, L.E.Closs J.Amer.Chem.Soc. 84 809 (1962)
- 5) a) L.Friedman, H.Shechter J.Amer.Chem.Soc. 82 5512 (1959)
- b) 83 3159 (1961)
- 6) W.Kirmse, W.v.E.Doering Tetrahedron 11 266 (1960)
- 7) L.Friedman, J.G.Berger J.Amer.Chem.Soc. 83 492,500 (1961)
- 8) P.S.Skell,A.P.Krapcho J.Amer.Chem.Soc. 83 754 (1961)
- 9) P.S.Skell.I.Starer J.Amer.Chem.Soc. 82 2971 (1960)
- 10) L.Friedman, H.Shechter J.Amer.Chem.Soc. 82 1002 (1960)
- 87 659 (1965)
- 11) L.Hellerman, R.L.Garner J.Amer.Chem.Soc. 57 139 (1935)
- 12) B.H.Philip,J.Keating Tetrahedron Letters 1961 523
- 13) P.B.Sargeant, H.Shechter Tetrahedron Letters 1964 3957
- 14)a) G.Stork,J.Ficini J.Amer.Chem.Soc. 83 4678 (1961)
- b) D.Becker, H.J.E.Loewenthal Chem.Comm.(London) 1965 149
weitere Literatur s. dort
- c) S.Masamune, N.T.Castellucci Proc.Chem.Soc. 1964 298
- d) W.v.E.Doering, M.Pomerantz Tetrahedron Letters 1964 961
- e) A.Small J.Amer.Chem.Soc. 86 2091 (1964)
- f) V.Ioan, M.Popovici, C.D.Nenitzescu Tetrahedron Letters 1965 3383

- 15) a) G.L.Closs, L.E.Closs J.Amer.Chem.Soc. 83 1003 (1961)
b) 83 2015 (1961)
c) 85 99 (1963)
d) G.L.Closs, L.E.Closs, W.Döll
J.Amer.Chem.Soc. 85 3796 (1963)
- 16) E.Fischer, D.A.Applequist
J.Org.Chem. 30 2089 (1965)
- 17) D.G.Farnum, D.E.Thurston
J.Amer.Chem.Soc. 86 4206 (1964)
- 18) D.M.Lemal, F.Menger, G.W.Clark
J.Amer.Chem.Soc. 85 2529 (1963)
- 19) D.M.Lemal, Kyung S.Shim
Tetrahedron Letters 1964 3231
- 20) G.L.Closs, R.B.Larrabee
Tetrahedron Letters 1965 287
- 21) S.Masamune, M.Kato J.Amer.Chem.Soc. 87 4190 (1965)
- 22) L.Skattebøl Chem.Ind.(London) 1962 2146
- 23) P.D.Bartlett, W.D.Closson, Th.J.Cogdell
J.Amer.Chem.Soc. 87 1308 (1965)
- 24) W.S.Johnson et al. J.Amer.Chem.Soc. 86 1959 (1964)
- 25) H.Staudinger, O.Kupfer
Ber.deut.chem.Ges. 45 501 (1912)
- 26) J.W.Powell, M.C.Whiting
Tetrahedron 7 305 (1959)
- 27) W.G. Dauben, F.G.Whiting
J.Amer.Chem.Soc. 84 1497 (1962)
- 28) D.G.Farnum J.Org.Chem. 28 870 (1963)
- 29) G.L.Closs, R.A.Moss J.Amer.Chem.Soc. 86 4042 (1964)
- 30) W.R.Bamford, T.S.Stevens
J.Chem.Soc.(London) 1952 4735
- 31) G.M.Kaufmann, J.A.Smith, G.G.van der Stouw, H.Shechter
J.Amer.Chem.Soc. 87 935 (1965)
- 32) C.H.De Puy, D.H.Froemsdorf
J.Amer.Chem.Soc. 82 634 (1960)
- 33) W.Kirmse, B.v.Bülöw Chem.Ber. 96 3316,3323 (1963)

- 34) J.B.Miller J.Org.Chem. 24 560 (1959)
- 35) C.D.Nenitzescu, E.Solomonica
Org.Synth. II 496 (1943)
- 36) Th.Curtius Ber.deut.chem.Ges. 22 2161 (1889)
- 37) G.Wittig, A.Krebs Chem.Ber. 94 3260 (1961)
- 38) H.Meerwein, K.Emster Ber.deut.chem.Ges. 53 1815 (1920)
- 39) W.M.Jones, M.H.Grasley, W.S.Brey, jr.
J.Amer.chem.Soc. 85 2754 (1963)
- 40) J.Hine, H.J.van der Veen
J.Amer.Chem.Soc. 81 6446 (1959)
- 41) W.Kirmse, B.v.Wedel Liebigs Ann.Chem. 666 1 (1963)
- 42)a) G.L.Closs, L.E.Closs J.Amer.Chem.Soc. 81 4996 (1959)
b) 82 5723 (1960)
c) Tetrahedron Letters 24 26 (1960)
- 43) R.Crigee, A.Rimelin Chem.Ber. 90 414 (1957)
- 44) Th.Lieser, G.Beck Chem.Ber. 83 137 (1950)
- 45) M.Schwarz, A.Besold, E.R.Nelson
J.Org.Chem. 30 2425 (1965)
- 46) G.L.Closs, W.Böll Angew.Chem. 75 640 (1963)
- 47) C.G.Overberger, J.-P.Anselme
J.Amer.Chem.Soc. 86 658 (1964)
- 48) R.J.Crawford, R.J.Dummel
J.Amer.Chem.Soc. 87 3023 (1965)
- 49) H.Paul, I.Lange, A.Kausmann
Chem.Ber. 98 1789 (1965)
- 50) G.Büchi
ref.durch Paul de Mayo
in "Advances in Organic Chemistry,
Methods and Results" Vol.II
Interscience Publishers, Inc.,
New York, N.Y., 1960, S.411
- 51) G.Büchi, J.D.White J.Amer.Chem.Soc. 86 2884 (1964)
- 52) R.Fischer, G.Lardelli, O.Jeger
Helv.Chim.Acta 34 1577 (1951)
- 53) R.J.Ellis, H.M.Frey Proc.Chem.Soc.(London) 1964 221
J.Chem.Soc.(London) 5578 (1964)

- 54)a) W.Kirmse, G.Wächtershäuser
unveröffentlicht
- b) H.J.Schladetsch4 Dissertation, Universität Marburg
1965
- c) H.W.Bücking Diplomarbeit, Universität Marburg
1965
- 55) E.Buchta, K.Geibel Liebigs Ann.Chem. 648 36 (1961)
- 56) DMS General Index (1963-1964), Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. Nr.4724
- 57) W.v.E.Doering, M.Jones, jr., ref. W.Kirmse
Angew.Chem. 73 161 (1961)
- 58)a) H.E.Simmons, R.D.Smith
J.Amer.Chem.Soc. 80 5323 (1958)
- b) E.P.Blanchard, H.E.Simmons, R.D.Smith
J.Amer.Chem.Soc. 86 1337, 1347 (1964)
- 59) H.Hoberg Liebigs Ann.Chem. 656 1, 15 (1962)
- 60) W.Kirmse Angew.Chem. 77 1 (1965)
weitere Literatur s. dort
- 61) W.T.Miller, jr., D.M.Whalen
J.Amer.Chem.Soc. 86 2089 (1964)
- 62) G.Köbrich Angew.Chem. 77 75 (1965)
Nachr.Chem.Techn. 13 405 (1965)
- 63) G.Köbrich, H.R.Merle, H.Trapp
Tetrahedron Letters 1965 969
- 64) D.F.Hoeg, D.J.Lusk, A.L.Crumbliss
J.Amer.Chem.Soc. 87 4147 (1965)
- 65) G.Wittig, K.Schwarzenbach
Liebigs Ann.Chem. 650 1 (1961)
- 66) G.L.Closs, L.E.Closs Angew.Chem. 74 431 (1962)
- 67) W.Wingler Dissertation, Universität Heidelberg 1964, ref.durch W.Kirmse
Angew.Chem. 77 1 (1965)
- 68) W.Kirmse, B.v.Wedel Angew.Chem. 75 672 (1963)
- 69) Ph.S.Skell, R.C.Woodworth
J.Amer.Chem.Soc. 78 4496 (1956)
- 70) W.v.E.Doering, T.Mole Tetrahedron 10 65 (1960)
- 71) Ph.Skell, R.M.Etter Proc.Chem.Soc.(London) 1961 443

- 72) E.Müller, H.Fricke Liebigs Ann.Chem. 661 38 (1963)
- 73) W.v.E.Doering, E.T.Fossel, R.L.Kaye
Tetrahedron 21 25 (1965)
- 74) R.J.Crawford, R.Raab Can.J.Chem. 43 356 (1965)
- 75) Th.E.Londergan U.S. 2,734,091 Febr.7, 1956
ref. in C.A. 50 15588e (1956)
- 76) J.Eisch, A.M.Jacobs J.Org.Chem. 28 2145 (1963)
- 77) L.Claissen Liebigs Ann.Chem. 418 78 (1919)
- 78) S.F.Birch, D.T.McAllan
J.Chem.Soc.(London) 1951 2556
- 79) L.A.Brooks, H.R.Snyder
Org.Synth. 25 84
- 80) L.B.La Forge, N.Grenn, W.A.Gersdorff
J.Amer.Chem.Soc. 70 3707 (1948)
- 81) J.D.Roberts, R.H.Mazur J.Amer.Chem.Soc. 73 2509 (1951)
- 82) L.H.Amundsen, L.S.Nelson
J.Amer.Chem.Soc. 73 242 (1951)
- 83) H.E.De La Mare, J.K.Kochi, F.F.Rust
J.Amer.Chem.Soc. 85 1437 (1963)
- 84) R.F.Nystrom, W.G.Brown J.Amer.Chem.Soc. 69 2548 (1947)
- 85) R.E.Lyle, E.J.De Witt, J.C.Pattison
J.Org.Chem. 21 61 (1956)
- 86) Chem.Werke Hüls A.G. Belg. 621,013 Nov.30, 1962
ref. in C.A. 59 7377 g
- 87) K.C.Brannock J.Amer.Chem.Soc. 81 3379 (1959)
- 88) D.H.R.Barton, R.E.O'Brien, S.Sternhell
J.Chem.Soc.(London) 1962 470
- 89) F.Ebel, R.Brunner, P.Mangeli
Helv.Chim.Acta 12 23 (1929)
- 90) H.Schepp Dissertation, Universität Marburg
1965
- 91) A.Turk, H.Chanan Org.Synth. 27 7
- 92) A.I.Vogel J.Chem.Soc.(London) 1929 1476
- 93) E.R.Alexander J.Amer.Chem.Soc. 72 3796 (1950)
- 94) Huang-Minlon J.Amer.Chem.Soc. 68 2487 (1946)
- 95) M.D.Sutherland J.Amer.Chem.Soc. 75 5944 (1953)

- 96) R.Kaiser "Chromatographie in der Gasphase"
Hochschultaschenbücher Bd.IV
Bibliographisches Institut, Mann-
heim, 1965
- 97) B.H.Shoemaker, C.E.Boord
J.Amer.Chem.Soc. 53 1505 (1931)
- 98) V.A.Slabey J.Amer.Chem.Soc. 74 4930 (1952)
- 99) H.E.Simmons, R.D.Smith
J.Amer.Chem.Soc. 81 4256 (1959)
- 100) G.L.Closs, L.E.Closs J.Amer.Chem.Soc. 82 5723 (1960)
- 101) W.Braren, E.Buchner Ber.dtsch.chem.Ges. 33 3453 (1900)
- 102) J.T.Gragson, K.W.Grenlee, J.M.Derfer, C.E.Boord
J.Org.Chem. 20 275 (1955)
- 103) S.D.Koch, D.V.Lopiekes, R.M.Kliss, R.J.Wineman
J.Org.Chem. 26 3122 (1961)
- 104) L.A.Nachapetjan, I.L.Safonova, B.A.Kazanskij
Izvest.Akad.Nauk.S.S.S.R.
Otdel.Khim.Nauk 162 902

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. W. Kirmse, danke ich für die wissenschaftliche
Beratung und Unterstützung bei der Durchführung
dieser Arbeit.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich
für die Gewährung eines Stipendiums.

Lebenslauf

Am 15. Juni 1938 wurde ich, Dietrich, Justus, Eberhard Graßmann, als Sohn des Forstmeisters Justus Graßmann und dessen Ehefrau Dorothea geb. Graepel in Stettin geboren.

Nach unserer Flucht aus Friedrichswalde-Hinzendorf in Pommern besuchte ich seit 1945 die Grundschulen in Bad Schilksee bei Kiel und in Egestorf am Deister, anschließend das Humboldt-Gymnasium in Hannover. 1958 legte ich am Gymnasium in Bad Gandersheim die Reifeprüfung ab.

Im Mai 1958 begann ich das Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg/Lahn. Am 21. Dezember 1960 bestand ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 7. Mai 1963 die mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Im gleichen Monat begann ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W. Kirmse meine Diplomarbeit über das Thema: "Intramolekulare Reaktionen von Alkenylcarbenen". Am 9. Oktober 1964 erhielt ich den akademischen Grad eines Diplom-Chemikers.

Die vorliegende Arbeit wurde von Mai 1963 bis November 1965 im Organisch-Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg/Lahn unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Kirmse durchgeführt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herrn Professoren und Dozenten:

Balli, Dimroth, Hafner, Huster, Kautsky, Kirmse, Kirsch, Kuhn, Mahr, Müller, Musso, Pfeil, Philipp, Schmid, Schmidt, Schultheiß, Starke, Walcher, Winkler, Witt.

